

Materiales de Construcción
Vol. 59, 296, 53-89
octubre-diciembre 2009
ISSN: 0465-2746
eISSN: 1988-3226
doi: 10.3989/mc.2009.49809

Valorización de residuos agroindustriales incinerados como adición puzolánica. Estudio comparativo con el humo de sílice español

Re-use of incinerated agro-industrial waste as pozzolanic addition. Comparison with spanish silica fume

R. Talero^(*), C. Pedrajas^(*), A. Delgado^(*), V. Rahhal^(**)

Recepción/Received: 12-I-09
Aceptación/Accepted: 1-VI-09
Publicado online/Online publishing: 30-XI-09

RESUMEN

Este trabajo ha tenido por objetivo determinar la viabilidad de uso de dos residuos agroindustriales incinerados, cenizas C1 y C2, como posibles adiciones puzolánicas artificiales, para fabricar cementos y/o de sus productos derivados, hormigones y morteros tradicionales y especiales, principalmente; de aquí su estudio comparativo con el humo de sílice español, HS. Y la conclusión que se obtuvo fue que las dos cenizas pueden ser consideradas como adiciones puzolánicas artificiales con carácter químico *silícico* cierto, pero sólo una, la C2, podría llegar a ser considerada como "microsílice", porque su pérdida por calcinación se encuentra dentro de su límite permitido. En cambio la C1, no, porque dicha pérdida fue demasiado elevada, aún cuando, su contenido de sílice reactiva, SiO_2^- , era mayor por lo que en su caracterización química y sulfática se mostró más cercano al del HS que la C2. Finalmente se ha podido justificar también que, la adopción de cualquier método de ensayo para determinar la resistencia potencial a los sulfatos de los cementos portland con filler calizo carece de sentido.

Palabras clave: cenizas agroindustriales, adiciones puzolánicas, humo de sílice, cemento Portland, ataque sulfático.

SUMMARY

This study attempted to determine the viability of using incinerated agro-industrial waste, ashes C1 and C2, as possible artificial pozzolanic additions in traditional and high-performance concretes and mortars, mainly, and for this reason, a comparative study was likewise conducted with Spanish silica fume (HS). The conclusion drawn from the findings was that the two ashes used could be regarded to be certainly, silicic artificial pozzolanic additions but only C2, which had a higher SiO_2 content, could be regarded to be a "microsilica", however, because its loss on ignition, L.O.I., fell within the acceptable range of variability. In contrast, C1 could not be so regarded because its L.O.I. was too high, despite its higher reactive silica SiO_2^- content. For this reason, ash C1 had to be ruled out for any of the proposed uses, even though in terms of chemical and sulfatic characterization it was closer to HS than C2. By contrast, the mechanical strength values of C2 and HS were comparable, making the former initially acceptable for any of such uses. Finally, it has also been justified that, adoption of any method of trial to determine potential resistance to the sulfates of the Portland cements with calcareous filler lacks of sense.

Keywords: agro-industrial ashes, pozzolanic additions, microsilica, Portland cement, sulfate attack.

(*) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) (Madrid, España).

(**) Universidad Central de la Provincia de Buenos Aires (Buenos Aires, Argentina).

Persona de contacto/Corresponding author: rtalero@ietcc.csic.es

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la importancia del sector de la construcción en todos los países, desde el punto de vista económico y social, junto con la menor disponibilidad de los recursos naturales y artificiales necesarios, y su desarrollo sostenible, han provocado que desde hace varias décadas a esta parte, se haya tenido que aumentar, en cantidad y tipos, la incorporación de adiciones minerales naturales y/o artificiales al cemento Portland. Las interacciones que se generan entre dichas adiciones minerales tan diversas y el cemento Portland, sumadas al resto de variables químico-físicas que intervienen en cada caso, tanto en el momento de su fabricación y primeras edades, como en sus prestaciones futuras sobre todo, es decir, su durabilidad, constituye una materia de investigación (1) muy extensa.

Todo ello, se ha visto además acelerado en la actualidad, al tratar de conseguir dos objetivos fundamentales: el primero, que queda circunscrito a la industria del cemento, y que es el de reducir los costes de producción mediante la sustitución parcial del cemento Portland por dichas adiciones, obteniendo así un ahorro de energía, y el segundo, de carácter medioambiental y de efecto doble, por el que se consiguen fabricar las cantidades de cemento necesarias disminuyendo la fabricación de clínker Portland. Este proceso lleva asociado por tanto, la valorización material de diferentes residuos minerales de otros sectores industriales los cuales dejan de serlo para ganarse por este motivo el apelativo de subproductos. Por consiguiente, no es de extrañar que existan innumerables líneas de investigación encaminadas a la búsqueda, detección y consecución de nuevas adiciones minerales naturales y/o artificiales que puedan ser incorporadas al cemento Portland, si bien y en cualquier caso, las nuevas que se encuentren pertenecerán al grupo de las "activas" o al grupo de las "no activas" o mal llamadas "inertes". Entre las "activas" se encuentran las adiciones puzolánicas y las adiciones siderúrgicas, y entre las "no activas" se encuentran los filleres, los cuales a su vez pueden ser de naturaleza silícea (menos abundantes) o caliza (más abundantes).

Las adiciones puzolánicas son aquellos materiales inorgánicos naturales o artificiales que, pese a carecer de actividad hidráulica y propiedades cementíceas, contienen no obstante constituyentes químicos que a temperatura ambiente y en presencia de agua, se combinan con cal apagada, cal grasa, cal hidráulica, o la portlandita procedente de la hidratación de los cementos Portland, para formar compuestos hidratados semejantes a los originados por el propio cemento Portland en su hidratación (2). Así, la reactividad de las adiciones puzolánicas con la portlandita define su mayor o menor puzolanicidad, la cual está fundamentalmente ligada con la condición vítrea y/o amorfa de su estructura (3-6), es decir, con sus contenidos mayores o menores de sílice reactiva, SiO_2^- (7, 8) y de alúmina reactiva, Al_2O_3^- , o alúmina tetra- o penta-coordinada (7, 8).

1. INTRODUCTION

The economic and social importance of the construction industry in all countries in recent decades, together with waning natural and artificial resources and the concomitant pursuit of sustainability, have led to the need to increase the amount and types of natural and artificial mineral additions in Portland cements. The interactions generated between such diverse mineral additions and Portland cement, along with the other physical-chemical reactions that take place at the time of manufacture, during the early ages and throughout the life cycle, and determine ultimately durability, have been widely researched (1).

All of this has been driven of late by the pursuit of two essential objectives: one, which is restricted to the cement industry, namely to reduce production costs by partially replacing Portland cement with these additions, and thereby save on energy; and the other, of environmental interest: namely to maintain cement output while lowering Portland clinker production. This process is associated with the re-use of different kinds of mineral waste from other industries. It is consequently unsurprising that countless lines of research have been undertaken to identify new natural or artificial mineral additions for Portland cements. Such new substances may be either active or non-active (or, incorrectly, "inert"). The former include pozzolanic additions and blast furnace slag, while the latter consist in (less abundant) siliceous or (more abundant) calcareous fillers.

Pozzolanic additions are natural or artificial inorganic materials which, despite their lack of hydraulic activity or cementitious properties, have chemical constituents that, in the presence of water at ambient temperature, combine with hydrated, fat or hydraulic lime or the portlandite generated during Portland cement hydration to form hydrated compounds similar to the substances formed during that process (2). The reactivity of pozzolanic additions with portlandite defines their greater or lesser pozzolanicity, which is closely linked to the vitreous or amorphous nature of their structure (3-6), i.e., to their higher or lower reactive silica, SiO_2^- (7, 8) and reactive or tetra- or penta-coordinated alumina Al_2O_3^- (7, 8) content.

Por otra parte e independientemente de si la naturaleza de una adición puzolánica de cualquier origen es *silíceo* ó *silíceo* y *aluminoso*, según la norma ASTM C 618-94a (9), la determinación de su **carácter** químico se ha basado en su comportamiento frente al ataque de los sulfatos (10-18), por un lado, y de los cloruros (19-21), por otro. Lo que independientemente de su origen natural o artificial, ha permitido haberlas podido catalogar en *silíceas*, *aluminosas* y mezcla de ambos **caracteres** químicos extremos, es decir, *silíceo-aluminoso* y *aluminoso-silíceo*, según predomine el **carácter** químico *silíceo* o *aluminoso*, respectivamente, sin menoscabo de que algunas otras, muy pocas, puedan llegar a poseer además un cierto **carácter** químico *ferrico*, mayor o menor, por lo que su **carácter** químico podría ser *silíceo-ferrico-aluminoso* o combinaciones diversas de estos tres **caracteres** químicos.

A tal efecto se debe recordar que, las adiciones puzolánicas cuyo **carácter** químico es *aluminoso*, caso de las arcillas activadas, metakaolines, esquistos calcinados, residuos de la incineración adecuada de lodos de las fábricas de papel, ciertas puzolanas naturales y cenizas volantes, etc., disminuyen (algunas veces, muy rápidamente) la resistencia al ataque de los sulfatos del cemento Portland con el que se mezclen, aunque éste sea de elevada resistencia sulfática (10-16). Sin embargo, en ausencia de sulfatos en exceso, elevan sus resistencias mecánicas a edades iniciales especialmente (10-16). En contraste, impiden o dificultan al menos el ataque de los cloruros a las armaduras de acero: primero, químicamente, y luego, físicamente (19-21).

En cambio las adiciones puzolánicas cuyo **carácter** químico es *silíceo*, caso del humo de sílice o "silica fume", la nanosílice, las diatomeas, las rocas opalinas, las cenizas de la incineración adecuada de la paja y la cáscara del arroz o "rice husk ash" y del bagazo de la caña de azúcar, etc., en cantidad adecuada, aumentan en cantidad precisa la resistencia a los sulfatos de los cementos Portland ordinarios (10, 17, 18) y su degradación por reacción árido-álcali, mientras que disminuyen sus resistencias mecánicas (10, 22, 23), presentan una menor resistencia a la acción física del hielo-deshielo, al ataque de las sales de deshielo (cloruros) a las armaduras (19), en el caso del hormigón armado, al fenómeno de la abrasión y a su degradación por carbonatación (24). Una excepción a esta regla, la constituye el humo de sílice, que en cantidad adecuada también, no sólo aumenta la resistencia sulfática y mecánicas (17) (20), sino que además impide o al menos dificulta, el ataque de los cloruros a las armaduras (19, 20), si bien, sólo físicamente, gracias a su estado físico predominantemente vítreo, a su muy pequeño tamaño de partícula y a la muy notable, rápida y temprana actividad puzolánica que desarrolla (25-27) por ambos motivos iniciales precisamente; en cambio, la carbonatación no la impide en su totalidad.

*Moreover, regardless of whether a pozzolanic addition of whatsoever origin is siliceous or silico-aluminous in nature, further to ASTM standard C 618-94a (9), determination of its chemical **character** is based on its behaviour when exposed to sulfates (10-18) and chlorides (19-21). This, irrespective of their natural or artificial origin, has led to their classification into silicic, or aluminic in chemical character, respectively. A very few others may also be more or less ferric and classified as silicic-ferric-aluminic or any combination of these three.*

Aluminic pozzolanic additions, such as activated clays, metakaolins, calcined schists, suitably incinerated paper plant sludge, certain natural pozzolans and fly ash, reduce Portland cement sulfate resistance (sometimes very rapidly) when blended with Portland cement, even of the high sulfate-resistant type (10-16). Nonetheless, in the absence of excess sulfate, they raise cement mechanical strength, especially at early ages (10-16). They also prevent or at least hinder chlorides from attacking reinforcing steel: first chemically and then physically (19-21).

Appropriate quantities of silicic pozzolanic additions, however, such as silica fume, nanosilica, diatoms, opaline rock, ash from suitably incinerated straw, rice husk, sugar cane bagasse and so on, increase both ordinary Portland cement sulfate resistance (10, 17, 18) and its acid-alkali-induced decay, but reduce its mechanical strength (10, 22, 23) and resistance to freeze-thaw processes, ice melting salt (chloride) attack (19) on reinforcing steel, abrasion and carbonate-mediated deterioration (24). One exception to this rule is found in silica fume, appropriate quantities of which not only raise sulphate resistance and mechanical strength (17, 20), but also prevent or at least hinder the effects of chloride ions on reinforcement (19,20), albeit only physically, for its predominantly vitreous condition and small particle size provide for substantial, speedy and early age pozzolanic activity for the first two reasons (25-27). It does not wholly prevent carbonation, however.

Asimismo, otra propiedad que caracteriza y diferencia entre sí a las puzolanas *silícicas* es que su actividad puzolánica se manifiesta, o bien, con extraordinaria lentitud (a la edad de 28 días (10), e incluso más tarde, caso de algunas diatomeas), o bien, se manifiesta como se acaba de decir, con extraordinaria rapidez (a la edad de 7 días, e incluso antes, a 2 días, caso del humo de sílice (25-27)). Esta disparidad de comportamiento puzolánico es fruto de su morfología y tamaño de partícula (10) (17, 18) (22, 23), y justificaría tanto el comportamiento de las primeras, referido antes, como sobre todo, el de aquellas otras que son una excepción como es el caso del humo de sílice y otras sílices amorfas artificiales como la nanosílice. Entre las especificaciones químicas que caracterizan a las adiciones puzolánicas *silícicas* y que refrendan su utilización como material de construcción, se pueden citar muchas pero las más importantes de todas son las recogidas en la Tabla 1.

Tabla 1 / Table 1
Adiciones puzolánicas *silícicas*. Especificaciones químicas.
Siliceous pozzolanic additions. Chemical specifications.

Parámetros químicos (Humo de sílice) / Chemical parameter (Silica fume)	Especificación / Specification	Referencia Nº / Reference Nº
Anhidrido silícico SiO ₂ / Anhydrous silicon dioxide SiO ₂	≥ 85%	UNE EN 13263-1 (34)
Pérdida por calcinación (PF) / Loss on ignition, (LI)	< 4%	UNE EN 13263-1 (34)
Contenido en cloruros (Cl ⁻) / Chloride content (Cl ⁻)	< 0,30%	UNE EN 13263-1 (34)
Relación SiO ₂ % / Al ₂ O ₃ % / SiO ₂ % / Al ₂ O ₃ % ratio	≥ 6%	(10)
Actividad puzolánica / Pozzolanic activity	Apreciable* / Perceptible*	(10)
Parámetros químicos (Adición puzolánica <i>silícica</i>) / Chemical parameters (silicic pozzolanic addition)	Especificación	Referencia Nº / Reference Nº
Anhidrido silícico (SiO ₂) / Anhydrous silicon dioxide (SiO ₂)	≥ 60%	(10)
Relación SiO ₂ % / Al ₂ O ₃ % / SiO ₂ % / Al ₂ O ₃ % ratio	≥ 6%	(10)
Actividad puzolánica / Pozzolanic activity	Apreciable** / Perceptible**	(10)

* El IAR > 100% a la edad de ensayo de 28 días (34) / 28-day strength activity index > 100 % (34).

** Para cenizas volantes el IAR ≥ 75% (45) a la edad de ensayo de 28 días, y ≥ 90% a la edad de ensayo de 90 días (48) / For fly ash the 28-day strength activity index ≥ 75 % (45) x ≥ 90 % for the 90-day index (48).

Lógicamente, en las adiciones puzolánicas naturales y artificiales que sean mezcla aleatoria de ambos tipos de **caracteres** químicos extremos, las cuales son la mayoría, deberá imperar el comportamiento derivado del carácter *aluminico* o el del *silícico*, según que los efectos derivados de su contenido de Al₂O₃^{r-} imperen o no, sobre los de la SiO₂^{r-}. No obstante, estas **caracterizaciones** se pueden conseguir, en el peor de los casos, en al menos 28 días de edad (10-17, 28), y en el mejor, en 48 horas solamente (25).

En esta investigación se van a estudiar y comparar varios materiales puzolánicos artificiales. Todos ellos tienen en común que su contenido de sílice reactiva, SiO₂^{r-} (7, 8) (29, 30), es notable, e incluso elevado, hasta el punto de haber podido ser considerados como materiales puzolánicos *silíceos* en naturaleza, según la norma ASTM C 618-94a (9). Lógicamente, uno de los objetivos de esta investigación será verificar si su carácter químico es *silícico* o no.

Another property that characterizes different types of silicic pozzolans is their pozzolanic activity, which may be extraordinarily slow (28 days (10) or even later in some diatoms) or, as noted above, extraordinarily fast (7 days or even earlier: only two in silica fume) (25-27). This differential pozzolanicity is due to morphology and particle size (10, 17, 18, 22, 23) and would explain the behaviour of both the former and in particular the exceptions such as silica fume and other artificial amorphous silicas such as nanosilica. The chief chemical characteristics of silicic pozzolanic additions that endorse their use as a building material are summarized in Table 1.

Most natural and artificial pozzolanic additions constitute a random mixture of these two extreme behaviours; in these cases, naturally, one or the other condition, aluminic or silicic, should predominate, depending on whether the effects deriving from their Al₂O₃^{r-} content prevail or otherwise over the effects of their SiO₂^{r-} content. Nonetheless, even in the worse of cases, these characterizations are determinable at the age of 28 days (10-17, 28), and in the best, at the age of 2 days only (25).

A number of artificial pozzolanic materials were examined and compared in this study. What they all had in common was a high reactive silica, SiO₂^{r-}, content (7, 8, 29, 30), high enough for them to be regarded pozzolanic materials as defined in ASTM standard C 618-94a (9). One of the aims of the present research was to verify whether or not these materials are silicic in chemical character.

2. OBJETIVOS

Determinar la viabilidad de uso de dos residuos agroindustriales incinerados (en lo sucesivo, cenizas C1 y C2) como posibles adiciones puzolánicas artificiales, para su incorporación en la fabricación de cementos y sus productos derivados, hormigones y morteros (tradicionales y/o especiales), mediante la caracterización químico-física, mecánico-resistente y sulfática de las mismas. Las dos primeras caracterizaciones son para verificar su naturaleza puzolánica mientras que la última es para verificar su carácter químico *silícico* (10, 17, 20, 25-27) precisamente.

Asimismo, realizar también un estudio comparativo de ambas cenizas con el humo de sílice español (HS) el cual fue sometido a la par, a la misma caracterización químico-física mecánico-resistente y sulfática.

2. OBJECTIVES

The study aimed to determine the feasibility of including incinerated agro-industrial waste (hereafter ashes C1 and C2) as possible artificial pozzolanic additions in cement and its products: standard or special concretes and mortars. To that end, their physical-chemical properties, mechanical strength and sulfate resistance were determined to verify their pozzolanicity and ascertain their silicic chemical character (10, 17, 20, 25-27).

These materials were also compared to Spanish silica fume (HS), likewise tested for physical chemical properties, strength and sulfate resistance.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales seleccionados

- Dos cenizas, C1 y C2, procedentes de la incineración del tallo y de la cáscara de arroz, por cuyo motivo su contenido de anhídrido silícico, SiO_2 , debería ser elevado (29), y de sílice reactiva, SiO_2^{r} (30), también, véase la Tabla 2.
- Humo de sílice español, HS, cuyo contenido de SiO_2 era asimismo elevado (29), y el de SiO_2^{r} (30)

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. Materials

- Two ashes, C1 and C2, obtained by incinerating rice husks and stems, expected to have high anhydrous silica, SiO_2 (29) and reactive silica (SiO_2^{r}) (30) contents (Table 2).
- Spanish silica fume, HS likewise with high anhydrous silica (29) and SiO_2^{r} (30) contents, used as

Tabla 2 / Table 2
Composición químico-física de las tres adiciones C1, C2 y HS.
Physics-chemical composition of additions C1, C2 and HS.

Parámetros (%) / Parameters (%)	Adiciones puzolánicas / Pozzolan additions		
	C1	C2	HS
PF / L.O.I.	16.01	6.08	4.00
RI / IR	0.22	0.01	0.20
SiO_2	77.26	88.54	90.28
Al_2O_3	0.32	0.70	0.57
Fe_2O_3	0.08	0.30	1.05
CaO	0.73	0.49	1.22
MgO	0.50	0.73	1.00
SO_3	0.42	-	-
S=	0.08	-	-
Na_2O	s.d.	s.d.	0.38
K_2O	s.d.	s.d.	1.50
TOTAL / TOTAL	95.62	96.85	100.18
Humedad a 105 °C / Humidity at 105 °C	3.92	2.97	-
CO_2	12.44	3.21	-
H_2O combinada / Combined H_2O	3.57	1.81	-
SiO_2^{r}	76.60	68.40	88.50
Densidad real (g/cm^3) / Real density (kg/cm^3)	2.03	2.03	2.20
SEB (m^2/Kg) / fineness (m^2/kg)	1243	1441	34590

s.d. = sin determinar / undetermined.

también, con el fin de utilizarlo como referencia o "patrón" de ambas cenizas anteriores con las que sería comparado en los análisis y ensayos que figuran en los apartados siguientes 3.3 y 3.4, véase la Tabla 2.

- Dos cementos de muy diferente constitución: uno era un cemento Portland ordinario, CPO, tipo P-350 ARI (31) (equivalente al actual cemento tipo CEM I 42,5 R (32)), P1, de "no elevada" resistencia al ataque de los iones sulfato ya que su contenido de C_3A era elevado, 14,11%, por el contrario, el otro, P2, era un cemento Portland con adiciones (32) de las que se hablará más adelante, véase la Tabla 3.
- Agua destilada la cual se empleó como agua de amasado en todos los casos.

a reference for the trials described in items 3.3 and 3.4 below (see Table 2).

- Two very different cements: P-350 ARI (31) Portland cement (equivalent to European cement CEM I 42,5 R (32)), P1, whose sulfate resistance was not high in light of its high C_3A content (14.11%); and an additioned Portland cement, P2 (32), whose constituents are discussed below (see Table 3).
- Distilled water for mixing all the cements.

Tabla 3 / Table 3
Composición química de los dos cementos, P1 y P2.
Chemical composition of cements P1 and P2.

Determinaciones / Determinations Parámetros / Parameters	Cementos / Cements		Composición potencial de Bogue / Bogue equation composition	Cementos / Cements	
	P1	P2		P1	P2
PF / L.O.I.	1.60	10.10	% C_3S	51.05	*
RI / IR	0.70	0.06	% C_2S	16.48	*
SiO_2 / SiO_2	19.18	15.66	% C_3A	14.11	*
Al_2O_3 / Al_2O_3	6.44	4.49	% C_4AF	5.33	*
Fe_2O_3 / Fe_2O_3	1.75	2.80			
CaO / CaO	63.94	63.29			
MgO / MgO	1.48	1.64			
SO_3 / SO_3	3.50	1.61			
Na_2O / Na_2O	0.90	u.d.			
K_2O / K_2O	0.52	u.d.			
TOTAL / TOTAL	100.01	99.65			
CaO libre / Free CaO	0.24	1.19			
Humedad a 105 °C / Humidity at 105 °C	0.24	0.18			
CO_2 / CO_2	s.d.	9.28			
H_2O combinada / Combined H_2O	s.d.	0.82			

3.2. Preparación de muestras

En primer lugar se prepararon tres cementos de mezcla P2%/Adición "Z"% , en proporciones porcentuales en masa 97%/03%, utilizando para ello como cemento de referencia el P2, al que se le adicionó por separado las dos cenizas de incineración, C1 y C2, (en lo sucesivo, cenizas sin más) y el HS, respectivamente, con el fin de proceder a su caracterización químico-física, mecánico-resistente y sulfática. Asimismo, se prepararon también cuatro cementos de mezcla más, P1%/Adición "Z"% , en proporciones porcentuales en masa 95%/05% y 90%/10%, utilizando para ello como cemento de referencia el P1, al que se le adicionó también por separado el HS y la ceniza C2 únicamente (por las razones que se verán más adelante), pero en cambio, sólo se les realizó su caracterización químico-física y mecánico-resistente, ya que la sulfática no fue necesaria.

3.2. Sample preparation

Three blended cements were prepared with 97% (wt) cement P2 and 3%(wt) addition (ashes C1 or C2 or HS) for subsequent physical-chemical characterization and mechanical strength and sulfate resistance trials. Four blended cements were prepared, in turn, with cement P1 and 5 and 10% (wt) HS and ash C2 only (for reasons explained later). These blends were characterized physically and chemically and their mechanical strength was determined, but not their sulfate resistance, for this was not necessary.

Para preparar todos los cementos de mezcla anteriores se utilizó una mezcladora de movimiento orbital para materiales secos pulverulentos. El tiempo común de mezclado en todos los casos fue de 30 minutos, siendo este tiempo adecuado para obtener un producto de mezcla lo suficientemente homogéneo.

3.3. Caracterización química y física de los materiales cementíceos: los dos cementos de referencia, P1 y P2, las dos cenizas, C1 y C2, y el HS

El cemento Portland P1 fue analizado según el Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos en España RC-75 (31), en cambio el cemento con adiciones se analizó según la vigente Instrucción Española para la Recepción de Cementos RC-08 (32).

Las dos cenizas, C1 y C2, y el HS fueron analizados también químicamente según las Normas ASTM C 311 (33) y ASTM C 114 (34), al objeto de determinarles sus contenidos porcentuales de dióxido de silicio, SiO_2 , cloruros, Cl^- , dióxido de carbono, CO_2 , alcalinos, Na_2O y K_2O , y pérdida por calcinación, P.F. entre otros parámetros químicos. En cambio, su contenido de sílice reactiva, SiO_2^- , se les determinó según la Norma UNE 80225:1993 EX (30).

Adicionalmente, las dos cenizas, C1 y C2, y el HS, fueron analizados por Difracción de Rayos X, DRX, con el fin de identificar los posibles componentes cristalinos minoritarios constitutivos de las mismas (3-6). Y mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR, como técnica complementaria para la verificación de dichos compuestos cristalinos minoritarios, e identificación posible de algunos otros que no fueran tan cristalinos.

Para el análisis por difracción de Rayos X, DRX, se utilizó un difractómetro tipo PW 1117 BASED, automático, marca Philips, siendo los parámetros de medida experimentales utilizados –ángulo inicial y final, 5° y 60° , paso, $0,02^\circ$ y tiempo de conteo, 0,80 s–. Esta técnica analítica de DRX sólo permite analizar los componentes cristalinos de todos los materiales en general y de los puzolánicos en particular, a la par que puede ayudar también a caracterizarlos y diferenciarlos de las cenizas volantes y de las puzolanas de origen volcánico en base a sus fracciones cristalinas minoritarias que les son características y a sus propias fracciones vítreas, ya que éstas presentan por lo común una banda difusa en un rango angular muy determinado (3-6).

Por otra parte, para el análisis por FTIR, se utilizó un espectrofotómetro Génesis, ATI MTT SON, con detectores de tantanato de litio y controlador integrado, así se obtiene una resolución aproximada de 2 cm^{-1} . Se siguió el procedimiento de registro de comprimidos de KBr,

All the cements were blended for 30 minutes with an orbital mixer for dry powdery materials to obtain a sufficiently homogeneous product.

3.3. Chemical and physical characterization of cementitious materials: the two reference cements, P1 and P2, the two ashes, C1 and C2, and the HS

Portland cement P1 was analyzed pursuant to Spanish General Technical Specification RC-75 for Acceptance of Cements (31), whereas the added cement was analyzed in accordance with Spanish Code RC-08 for Acceptance of Cement (32).

The two ashes and the HS were also analyzed chemically further to ASTM standards C 311 (33) and C 114 (34) to ascertain their silicon dioxide, SiO_2 , chloride, Cl^- , and alkali, Na_2O and K_2O , contents, loss on ignition, L.O.I., and other chemical parameters. The reactive silica, SiO_2^- , content was determined as described in Spanish standard UNE 80225:1993 EX (30).

The two ashes, C1 and C2, were also analyzed by X-ray diffraction to identify possible minority crystalline components (3-6), as well as by Fourier transform infrared spectroscopy to verify their presence and the presence of other less crystalline constituents.

The XRD trials were conducted on a Philips PW 1117 diffractometer set to a scan angle range of 5° to 60° with a step size of 0.02° and a count time per step of 0.80 s XRD, which only analyzes crystalline materials, can be used to characterize pozzolans and differentiate them from fly ash and volcanic pozzolans on the grounds of their characteristic minority crystalline components and vitreous fractions, which normally appear as a diffuse band in a very specific angular range (3-6).

A Génesis ATI MTT SON lithium tantanate spectrophotometer with a built-in controller was used for FTIR analysis, at a resolution of approximately 2 cm^{-1} .

habiendo utilizado en todos los casos 300 mg de KBr y 1,3 mg de cada muestra, C1, C2 y HS, respectivamente.

Finalmente y para terminar de caracterizar las dos cenizas, C1 y C2, y el HS, se les determinó también su densidad real (35) y finura de molido (36) mediante el método de permeabilidad al aire o método "Blaine", a pesar de que la finura de molido de estas adiciones suele ser, por lo general, mayor que la del cemento, por lo que el método más adecuado para ello es el BET; sin embargo, los resultados obtenidos mediante esta técnica analítica han sido como se verá lo suficientemente indicativos para los fines de esta investigación y, además, no afectarían de manera alguna a la consecución de los objetivos propuestos.

3.4. Caracterización química, física, mecánica y sulfática de los cementos de referencia, P1 y P2, y de sus mezclas Pnº/Puzolana "Z"

Casi todos los análisis y ensayos para la caracterización química y mecánico-resistente se llevaron a cabo de acuerdo con lo especificado al respecto por el Pliego para la Recepción de Cementos RC-75 (31) y por la vigente Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08 (32). El resto de los mismos se realizó mediante la técnica de energía de ultrasonido, EU (37), para su caracterización física, y los métodos acelerados de ensayo ASTM C 452-68 (38, 39) y Le Chatelier-Anstett (L-A) (40), para la caracterización sulfática de las tres adiciones puzolánicas artificiales estudiadas y comparadas, del cemento P2 y de sus correspondientes mezclas.

La razón de la utilización del Pliego RC-75 pese a no encontrarse en vigor en España estribó en que la mayor parte de las puzolanas *silícicas* suelen cumplir el ensayo químico de puzolanidad según Frattini, a la edad de 28 días. Este ensayo de puzolanidad (31) consiste en comparar la cantidad de hidróxido de calcio existente en una disolución acuosa en contacto con la muestra hidratada a 40 °C a 7 y 28 días. Esta prueba se considera positiva si la concentración de hidróxido de calcio en disolución (expresado como [CaO]) se encuentra por debajo de la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio a la temperatura de 40 °C en una disolución alcalina.

Por otra parte, la técnica de energía ultrasónica, EU (37) fue aplicada a cada una de las probetas cilíndricas 15 x 18 cm de hormigón, H25, preparadas al efecto con el cemento P2, y a cada una de las adiciones objeto de esta investigación incorporadas al mismo en proporción del 10% en masa. Esta técnica analítica consiste en hacer incidir sobre un elemento de hormigón, un pulso de ondas ultrasónicas que posee determinadas propiedades físicas que irán variando a medida que se atraviesa el material. Por lo tanto, la energía emitida es una constante, mientras que la

Pellets were prepared with 300 mg of KBr and 1.3 mg of sample for the FTIR readings.

Finally, ashes C1 and C2 and the HS were tested for real density (35) and fineness (36) with the Blaine method, although since additions are generally ground finer than cement, BET would have been a more appropriate method. Nonetheless, the Blaine method yielded results suitable for the present research and had no effect on the proposed objectives.

3.4. Chemical and physical characterization, sulfate resistance and mechanical strength of control and blended cements

Nearly all the chemical and mechanical strength analyses and trials were conducted as set out in Specification RC-75 for the Acceptance of Cements (31) and Code RC-08 for the Acceptance of Cements (32). In addition, ultrasound pulse-echo (UPE) (37) was used in the physical characterization of the samples, while the sulfate resistance for the three artificial pozzolans and pure and blended cement P2 was determined pursuant to the accelerated test set out in ASTM standard C 452-68 (38,39) and the Le Chatelier-Anstett (L-A) procedure (40).

The reason for using Specification RC-75, which is not in effect in Spain, was that most siliceous pozzolans meet the Frattini pozzolanicity requirements at the age of 28 days. This test (31) consists in comparing the amount of calcium hydroxide in an aqueous solution in contact with the 7- and 28-day hydrated sample at 40 °C. The material is regarded to test positively if the concentration of dissolved calcium hydroxide (expressed as [CaO]) is below the calcium hydroxide 40 °C solubility isotherm in an alkaline solution.

Moreover, the ultrasonic pulse echo technique (37) was applied to 15 x 18-cm cylindrical H25 concrete specimens prepared with cement P2 and each of the additions studied (replacement ratio = 10%wt). This technique consists in introducing ultrasonic pulse waves into a concrete member. The physical properties of the pulse vary as it passes through the material. While the energy emitted is constant, what is received is the energy emitted less the amount absorbed or reflected, less other (negligible) losses.

recibida será igual a la emitida menos la absorbida o reflejada menos las pérdidas, que pueden considerarse mínimas. Esta energía recibida será función de la actividad puzolánica de la adición con la que se ensaye.

The energy received depends on the pozzolanicity of the addition tested.

$$\begin{aligned} E_{\text{emitida}} &= E_{\text{absorbida}} + E_{\text{recibida}} + \text{Pérdidas} \rightarrow E_{\text{emitida}} = E_{\text{absorbida}} + E_{\text{recibida}} + \text{Pérdidas} \\ E_{\text{emitted}} &= E_{\text{absorbed}} + E_{\text{received}} + \text{Losses} \rightarrow E_{\text{emitted}} = E_{\text{absorbed}} + E_{\text{received}} + \text{Losses} \end{aligned}$$

Adicionalmente, al cemento P1 y al P2, como sobre todo, a sus correspondientes cementos de mezcla, se les determinó también sus resistencias mecánicas a flexotracción, RMF, y a compresión, RMC, en probetas de mortero normalizado (31) (Tabla 4).

Furthermore, the bending and compressive strengths of cements P1, P2 and their blends were determined on standard mortar specimens (31) (Table 4).

Tabla 4 / Table 4
Resultados obtenidos en la caracterización mecánico-resistente.
Results of mechanical strength trials.

Cementos / Cements	Pn°/"Z" (%/%) / Cem./Add. (%/%)	Resistencia mecánica (MPa) / Mechanical strength (MPa)								IAR* (%) / SAI (%)	
		Flexotracción (días) / Flexural (days)				Compresión (días) / Compressive (days)				Edad (días) / Age (days)	
		2	7	28	90	2	7	28	90	28	90
P2	100/00	4.02	5.81	7.06	7.43	17.80	35.67	38.76	45.26	-	-
P2/C1	97/03	3.28	4.98	6.11	6.80	13.66	25.93	33.95	41.10	88	91
P2/C2	97/03	3.76	5.96	7.23	7.18	15.83	31.01	41.09	46.96	106	104
P2/HS	97/03	4.01	6.33	7.62	8.17	17.37	33.77	44.28	50.49	114	112
P1	100/00	3.40	5.87	7.23	6.91	16.76	28.67	41.70	46.11	-	-
P1/C2	95/05	4.55	6.55	8.06	7.41	23.14	34.50	45.57	48.91	109	106
P1/HS	95/05	4.92	6.64	7.90	8.29	22.80	33.83	43.28	49.70	104	108
P1/C2	90/10	4.30	6.12	7.12	7.50	21.08	33.33	42.67	46.72	102	101
P1/HS	90/10	5.33	6.96	8.74	9.69	25.45	37.42	51.10	57.93	123	126

* Índice de Actividad Resistente / SAI: Strength activity index.

Por último, la caracterización sulfática de las tres adiciones silíceas en estudio, C1, C2 y HS, se realizó mediante los métodos acelerados de ensayo ASTM C 452 (38, 39) (método de mortero selenitoso) y el método L-A (40) (método de pasta selenitosa). Ambos métodos se utilizan para determinar la resistencia potencial de los cementos al ataque de los sulfatos, pero adaptados por R. Talero (10, 13, 14), permiten además la caracterización sulfática de las adiciones puzolánicas (10-17), pudiéndose deducir de sus resultados en un corto espacio de tiempo, 28 días tan sólo, la durabilidad química que la adición puzolánica así ensayada, le puede llegar a conferir al cemento y a sus productos derivados, hormigones, morteros y pastas, del que forme parte, frente al ataque de un medio agresivo o no determinado.

Lastly, the three siliceous additions studied were tested for sulfate resistance using the ASTM standard C 452 (38, 39) accelerated testing procedure (gypsum mortar method) and the L-A method (gypsum paste method) (40). Both methods used to determine cement sulfate resistance, as adapted by R. Talero (10, 13, 14), can also be applied to characterize sulfate resistance in pozzolanic additions (10-17). After only 28 days, the chemical durability accorded by the pozzolan analyzed to cement and cement products exposed to an unspecified aggressive medium can be deduced from the test findings.

El método ASTM C 452-68 (39) fue diseñado y puesto a punto (38) para los cementos Portland puros únicamente (31). Sin embargo, R. Talero ha demostrado que también se puede aplicar a cementos Portland con adiciones puzolánicas hasta un 40% en peso (10-17). Únicamente varía la especificación que se ha de utilizar finalmente y que se dará más adelante, para discernir si el cemento de mezcla

The ASTM standard C 452-68 (39) method was designed and developed (38) for pure Portland cements only (31). Nonetheless, R. Talero showed that it can also be used on Portland cements with pozzolanic additions of up to 40%wt (10-17). All that varies is the specification ultimately used and cited below to ascertain whether the blended cement tested is "highly" sulfate resistant, RS,

ensayado es, o no, de "elevada" resistencia a los sulfatos, RS, y la edad de la misma, que en este caso es a 28 días y no a 14 días como lo es para los cementos Portland puros. Asimismo y también según Talero, el cemento P2 puede ser ensayado también mediante dicho método ASTM C 452-68, a pesar de que como se justificará más adelante, no era un cemento Portland como sí lo era el P1. Ni tampoco era un cemento con un contenido significativo de adiciones puzolánicas, pues como se verá en el apartado 4.1, era un cemento con adición menor o mayor de filler presumiblemente calizo, el cual a pesar de no ser una puzolana, estimula por vía *directa* y *no directa* (25, 41) la hidratación de la fracción cemento Portland con la que se haya mezclado, por las razones que se verán en el apartado 4.2. Con lo que dicha fracción Portland verá reforzada su característica Portland precisamente, motivo por el cual dicho método ASTM C 452-68 le es en principio aplicable también (Tabla 5), pudiéndosele aplicar por tal motivo, las mismas especificaciones físicas que se han utilizado cuando se puso a punto por primera vez (38) y se utilizan ahora (10-17, 42) para los cementos Portland (31), las cuales son las siguientes: para que un cemento Portland con adiciones puzolánicas pueda ser considerado como de "elevada" RS, el incremento de longitud de sus probetas a la edad de 28 días, ΔL_{28d} (%) no deberá sobrepasar el 0,054% de su longitud inicial, L_0 (10-17, 42); por el contrario, y para poder ser considerado de "moderada" RS, no deberá sobrepasar el 0,073% (10-17, 42) a dicha edad. Estas mismas especificaciones son válidas para los cementos Portland puros (31), y con filler calizo (32) con más razón todavía, por el motivo anterior. Pero es que además, debido a esta constitución del cemento P2, podría aplicársele también la especificación recogida en la Norma ASTM C 150-07 (43) la cual indica que para que un cemento Portland puro pueda considerarse de "elevada" resistencia a los sulfatos, RS, su ΔL_{14d} (%) no deberá sobrepasar el 0,040% de su longitud inicial, y en caso de duda o controversia, óptese siempre por el lado de la seguridad.

En cambio, el método L-A (40), que también puede ser aplicado a cementos Portland (10-12, 14, 17, 40, 42)) y a cementos Portland con adiciones puzolánicas (10-12, 14, 17, 40, 42) y siderúrgicas (40), se basa en la determinación del hinchamiento que experimentan probetas cilíndricas, llamadas comúnmente "tortas", de 80 mm de diámetro y 30 mm de altura, confeccionadas comprimiendo a 20 kg/cm² durante 1 minuto, una mezcla de dos partes en peso, del cemento a ensayar parcialmente hidratado (del 10% al 14%) y una parte en peso, de yeso (CaSO₄·2H₂O) del 95% de riqueza. Una vez preparada cada "torta", se le determinó con un calibre su diámetro y altura inicial, es decir, \varnothing_0 y h_0 , respectivamente, así como también la Penetración de la Aguja de Vicat, PAV. Tales determinaciones se volvieron a efectuar también a las edades de 7, 14, 21, 28, 60 y 90 días contados a partir del instante de haber sido fabricadas (Tabla 5).

and the age, which in this case was 28 days rather than the 14 days stipulated for pure Portland cements. Moreover, according to Talero, cement P2 may also be tested using this method even though, as explained later, unlike cement P1, it is not a Portland cement. Neither is it a cement with a significant pozzolanic addition content for, as discussed in item 4.1, it contained a presumably limestone filler which, despite its lack of pozzolanicity, stimulates the hydration of the Portland cement with which it is blended directly and non-directly (25, 41), for the reasons given in item 4.2. This reinforces the Portland nature of the Portland fraction, for which reason the ASTM standard C 452-68 procedure is also initially applicable (Table 5), along with the criteria adopted when it was first developed (38) and that are still in use now (10-17, 42) for Portland cements. These are: for a Portland cement with pozzolanic additions to be regarded to be "highly" sulfate-resistant, the increase in length in its 28-day specimens may not exceed 0.054% of its initial length, L_0 (10-17, 42). To be regarded to be "moderately" sulfate resistant, ΔL_{28d} may not exceed 0.073% (10-17, 42). These same specifications are valid for pure Portland cements (31) and cements with limestone filler (32), for the reasons explained above. But given the composition of cement P2, the specification set out in ASTM standard C 150-07 (43) would also be applicable. According to this specification, for a pure Portland cement to be considered to be "highly" sulfate resistant, its ΔL_{14d} may not exceed 0.040% of its initial length, and in the event of uncertainty or disputes, the more conservative (= safer) estimate must be adopted.

The L-A method (40), however, which may likewise be applied to both Portland cements (10-12, 14, 17, 40, 42) and Portland cements bearing pozzolan (10-12, 14, 17, 40, 42) or blast furnace slag (40), is based on the swelling observed in 80 x 30-mm cylindrical specimens, commonly known as "patties". These are prepared by compressing a blend of two parts by weight of partially hydrated (10 to 14%) cement and one part of 95% pure gypsum (CaSO₄·2H₂O) at 20 kg/cm² for one minute. In the present study, the initial diameter and height, \varnothing_0 and h_0 , of each patty were found with a calliper, along with the penetration depth of the Vicat needle. These measurements were also taken at 7, 14, 21, 28, 60 and 90 days (Table 5).

Tabla 5 / Table 5
 Comportamiento de los cementos frente al ataque de los iones sulfato.
 Cement behaviour when exposed to sulfate ions.

Cementos / Cements	Pn°/"Z" (%)/(%) / Cem./Add. (%)/(%)	Edad (días) / Age (days)	Métodos de ensayo / Test method			
			ASTM C 452-68		Le Chatelier-Anstett	
			Expansión longitudinal ($\Delta L \pm \epsilon$) (%) / Increase in length ($\Delta L \pm \epsilon$) (%)	Coefficientes de variación V (%) / Coefficient of variation (%)	Expansión diametral $\Delta \emptyset$ (%) / Increase in diameter $\Delta \emptyset$ (%)	PAV* (mm) / VNP* (mm)
P2	100/00	7	0.0205 \pm 0.0013	7	3.37	2.40
		14	0.0323 \pm 0.0050	13	5.74	18.50
		21	0.0405 \pm 0.0033	7	6.36	25.70
		28	0.0550 \pm 0.0023	5	6.92	27.80
		60	0.0618 \pm 0.0035	6	10.82	28.90
		90	0.0973 \pm 0.0092	5	12.47	32.00**
P2/C1	97/03	7	0.0244 \pm 0.0022	10	3.12	1.20
		14	0.0294 \pm 0.0023	9	5.86	16.50
		21	0.0339 \pm 0.0056	18	7.23	28.10
		28	0.0388 \pm 0.0048	14	7.43	28.50
		60	0.0501 \pm 0.0056	12	12.53	29.60
		90	0.0699 \pm 0.0062	10	16.33	33.00**
P2/C2	97/03	7	0.0226 \pm 0.0030	13	3.86	18.20
		14	0.0270 \pm 0.0067	18	5.74	27.50
		21	0.0356 \pm 0.0065	13	6.61	28.00
		28	0.0446 \pm 0.0086	14	7.17	28.20
		60	0.0558 \pm 0.0061	6	11.04	28.60
		90	0.0745 \pm 0.0057	4	16.40	29.90**
P2/HS	97/03	7	0.0209 \pm 0.0013	6	4.36	9.00
		14	0.0270 \pm 0.0037	14	6.87	27.00
		21	0.0250 \pm 0.0027	11	7.86	28.50
		28	0.0298 \pm 0.0040	13	8.48	27.50
		60	0.0366 \pm 0.0036	10	10.72	28.80
		90	0.0451 \pm 0.0035	8	12.97	32.50**

* Penetración de la Aguja de Vicat / VNP: Vicat needle penetration depth; ** = Penetración Total / Total penetration.

Teniendo en cuenta lo explicado a propósito del método anterior (38, 39), así como las especificaciones establecidas por R. Talero (10-12, 14, 17, 42) para los cementos Portland y Portland con adiciones, ensayadas conforme a este otro método de ensayo L-A (40), para que un cemento Portland o Portland con adiciones pueda ser considerado como de "elevada" o "moderada" RS, el valor del $\Delta \emptyset$ de su torta correspondiente a la edad de 28 días, $\Delta \emptyset_{28d}$, no debería sobrepasar el 1,25% y el 4,00%, respectivamente, de su diámetro inicial \emptyset_0 .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. De la caracterización química y física de los materiales cementíceos

(a) De los cementos de referencia, P1 y P2, utilizados como patrón en esta investigación: en la Tabla 3 se recogen los resultados de su análisis químico cuantitativo, y de los mismos se ha de comentar que los resultados

Bearing in mind the description of the preceding method (38, 39) and R. Talero's specifications for Portland cements and Portland cements with additions (10-12, 14, 17, 42), when tested with the L-A method (40), for a Portland cement with or without additions to be regarded to be "highly" or "moderately" sulfate resistant, the $\Delta \emptyset$ value of its 28-day patty, $\Delta \emptyset_{28d}$ should not exceed 1.25% or 4.00%, respectively.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Chemical and physical characterization of cementitious materials

(a) Reference cements P1 and P2 used as controls in this study. Further to the results of the quantitative chemical analysis given in Table 3, cement P1 had a high (14.11%) C_3A content. The potential composition of cement P2, in

obtenidos del P1 verifican que este tipo de cemento posee un elevado contenido de C_3A , 14,11%, mientras que de los del cemento P2 es necesario reseñar que fue imposible poder determinarle su composición potencial mediante las fórmulas de Bogue, al haber sido el resultado de su P.F. bastante elevado, 10,10%, y específicamente a la vez, bastante próximo a su contenido de CO_2 , 9,28% (equivalente a $= 21,86\%$ en el "núcleo de cemento"). Lo que vendría a indicar que debía de poseer un elevado contenido de adiciones activas o no activas, es decir, que no era un cemento Portland (31, 32). Pero por otra parte, como su contenido de R.I., 0,06%, era muy bajo, ello vendría a indicar también a su vez, que dicho cemento debió de haber sido preparado a partir de clinker Portland, filler calizo (presumiblemente y como se verá a continuación, en cantidad $\leq 21\%$ (32)) y regulador de fraguado (piedra de yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, natural molida), es decir, sin cenizas volantes ni puzolanas naturales, que son las que por el contrario, suelen aportar una cantidad mayor de R.I. Y para verificar dicho contenido de filler calizo, ambos cementos, P1 y P2, se analizaron conforme a la norma UNE 80216 (44), habiéndose obtenido los siguientes resultados:

- del cemento P1: Contenido de clinker Portland, 88,3%, filler calizo, 4,2% y regulador de fraguado, 7,5%, y
- del cemento P2: Contenido de clinker Portland, 75,4%, filler calizo, 20,4% y regulador de fraguado, 3,5%.

Por lo que según la vigente Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08 (32), ambos cementos debían ser catalogados como tipo CEM I y CEM II/B-LL o CEM II/B-L, respectivamente. Dado que mientras el contenido de clinker Portland del "núcleo cemento" del P1, era mayor como debía que su especificación respectiva, $95,5\% \geq 95\%$, el del cemento P2, 78,7%, no era $\geq 80\%$, aunque por bastante poco. Además, si se considerase que toda la P.F. del cemento P2 proviniese de su correspondiente contenido de filler calizo únicamente (lo que no es del todo cierto, porque dicho cemento ha debido sufrir durante su transporte y manipulación, un proceso menor o mayor de meteorización, dando por resultado, tras su hidratación con la humedad ambiental, la posterior carbonatación de la portlandita que generó), este otro contenido habría sido del $\approx 23,0\%$, equivalente a 23,8% en el "núcleo de cemento", es decir, una cantidad que como la 21,3% anterior, se encuentra también comprendida entre los límites del 21% y el 35%, especificados por dicha Instrucción (32) para los referidos cementos tipo CEM II/B-LL y II/B-L. Pero no es menos cierto tampoco que este otro contenido posible del 23,8% de filler calizo está también bastante más próximo al 21% que al 35%, cuando por lo común, suele ocurrir lo contrario para ambos tipos de cementos, es decir, estar bastante más próximo al 35% que al 21%. De aquí que esta suposición no deba ser correcta.

turn, could not be determined with the Bogue equations because its L.O.I. was relatively high, 10.10%, and very close to its CO_2 content, 9.28% (equivalent to 21.86% in the "cement core"). This would be an indication of a high proportion of (active or inactive) additions: in other words, it was not a Portland cement (31, 32). But at the same time its insoluble residue, I.R., content, at 0.06%, was very low, showing that the cement must have been prepared from Portland clinker, (presumably) limestone filler (in proportions of $\leq 21\%$ as discussed below) and a setting regulator (natural ground gypsum stone, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), i.e., with no fly ash or natural pozzolans which would raise the I.R. content. Both cements, P1 and P2, were analyzed as specified in Spanish standard UNE 80216 (44) to verify their limestone filler contents, with the following results:

- *for cement P1: Portland clinker, 88.3%; limestone filler, 4.2%, and setting regulator, 7.5%*
- *for cement P2: Portland clinker, 75.4%; limestone filler, 20.4%, and setting regulator, 3.5%*

According to existing Code RC-08 on Acceptance of Cement (32), cements P1 and P2 should be classified as type CEM I and CEM II/B-LL or CEM II/B-L, respectively. While the Portland clinker content in the P1 "cement core" was greater than required in the respective specification ($95.5\% \geq 95\%$), the content in cement P2, at 78.7%, came very close to being but was not $\geq 80\%$. If all the L.O.I. in cement P2 is assumed to come from its limestone filler (which is not exactly accurate, for cement weathering during shipping and handling would lead to hydration with the environmental humidity and the concomitant carbonation of the portlandite generated), the filler content would be calculated to be $\approx 23.0\%$, or 23.8% in the "cement core". This percentage, like the 21.3% computed above, falls within the range of 21 to 35% specified by the said code (32) for cements type CEM II/B-LL and II/B-L. Nonetheless, these figures are much closer to the lower than the higher end of the range, whereas in both types of cement the filler content is ordinarily much closer to 35 than 21%. The assumption, then, must be false.

Por lo que al ser con toda probabilidad filler calizo, la adición mineral incorporada a la fracción cemento Portland, en cantidad no superior al 21% (32), se trataría más bien de un cemento tipo CEM II/A-LL, o quizás CEM II/A-L, por cuyo motivo, el contenido de CaO (%) total del cemento P2, obtenido de su análisis químico, no se puede utilizar bajo ningún concepto, para obtener su composición potencial mediante dichas fórmulas de Bogue. Ya que dicho contenido total de CaO (%) del cemento P2, sería la suma de los contenidos de CaO (%) de sus correspondientes fracciones de clinker Portland, filler calizo y regulador de fraguado. Por lo que al no ser éstas dos últimas fracciones hidráulicas como lo es la primera, no se pueden aplicar las fórmulas de Bogue, sin más, para obtener su composición potencial.

(b) De las dos cenizas, C1 y C2, y del HS: en la Tabla 2 se recogen los resultados de su análisis químico cuantitativo y los de algunos ensayos físicos. Los primeros se expresan en tanto por ciento, en masa, referidos a muestra seca a $105^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

De los resultados obtenidos se ha de destacar, en principio, que el contenido total de SiO_2 (%) de las tres adiciones, C1, C2 y HS, resultó ser $\geq 60\%$ (10). Asimismo, su relación SiO_2 (%) / Al_2O_3 (%) resultó ser también ≥ 6 (10). Además, sus contenidos respectivos de sílice reactiva, SiO_2^- , (30) fueron 76,6%, 68,4% y 88,5% (29) (32), es decir, todos ellos son $\geq 25\%$ (32), que es la cantidad mínima especificada, entre otros parámetros químicos, para que una adición inorgánica pueda ser considerada puzolana por la vigente Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08 (32), mientras que los dos primeros parámetros químicos cumplieron con lo especificado adicionalmente como características químicas que han de poseer además necesariamente, las adiciones puzolánicas de carácter químico *silíceo*, según R. Talero (10).

Sin embargo, en el caso de la ceniza C1, sus contenidos de P.F. y CO_2 resultaron ser anormalmente elevados, 16,01% y 12,44%, respectivamente (a tal efecto, se ha de recordar que según la norma EN 13263-1:2006 (29), la P.F. del HS ha de ser $\leq 4,0\%$, mientras que según la Instrucción de Hormigón Estructural EHE (45), ha de ser $< 5\%$). Lo que unido, por una parte, a que su contenido en óxido de calcio, CaO, era muy pequeño, y por otra, a que su densidad real era la menor de las tres adiciones analizadas (como se muestra en la Tabla 2), indujo a pensar con el fundamento debido, que tan elevados valores de P.F. y de contenido de CO_2 , deberían ser más atribuibles en principio, a un origen orgánico más que inorgánico, es decir, debidos más bien a materia orgánica inquemada o carbón inquemado de su incineración incompleta, que a materia inorgánica, y más

Since in all likelihood the mineral addition included in the Portland cement was a limestone filler in a proportion of not over 21% (32), P2 was more certainly a CEM II/A-LL or perhaps a CEM II/A-L type cement. Consequently, the total CaO (%) content in this cement cannot under any circumstances be used to find its potential composition from the Bogue equations, for the total CaO content (%) is the sum of the CaO (%) in the three fractions: Portland clinker, limestone filler and setting regulator. And since the latter two, unlike the first, are not hydraulic, the Bogue equations cannot be applied directly to find the potential composition.

(b) Table 2 gives the quantitative chemical composition and the results of some of the physical trials for additions C1, C2 and HS. The former are expressed in percentage by mass, referred to a dry sample at $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

The total SiO_2 in the three additions was $\geq 60\%$ (10) and the SiO_2 (%) / Al_2O_3 (%) ratio was ≥ 6 (10). Moreover, their respective reactive silica, SiO_2^- , contents (30) were 76.6%, 68.4% and 88.5% (29, 32), i.e., over the 25% minimum specified in existing Code RC-08 for Acceptance of Cements (32) for an inorganic addition to be considered pozzolanic. The first two chemical parameters, moreover, met the additional requirements specified by R. Talero (10) to qualify it as silicic in chemical character.

At 16.01 and 12.44%, respectively, the L.O.I. and the CO_2 content in cement C1 were observed to be abnormally high, however (according to European standard EN 13263-1:2006 (29), the L.O.I. must be $\leq 4.0\%$ and further to Spanish structural concrete code EHE (45), it must be $< 5\%$). This, together with its low CaO content and the fact that its real density was the lowest of the three additions analyzed (see Table 2), furnished sufficient grounds to infer that the L.O.I. and the CO_2 content should initially be thought to be the result of the presence of unburnt or incompletely incinerated organic matter or carbon rather than of inorganic matter, specifically limestone or dolomite, in this ash. Indeed, the L.O.I./CaO ratio should have been around 0.7857 (ratio of the Mw of CO_2 to the Mw of CaO) if the CO_2 had been generated by appropriate thermal decomposition of pure limestone,

concretamente, caliza y/o dolomita. Puesto que la relación P.F./CaO debería haber resultado ser semejante en gran medida a 0,7857 (valor del cociente $[Pm\ CO_2/Pm\ CaO]$ cuando el CO_2 proviene de la descomposición térmica adecuada de la calcita pura $CaCO_3$), y no en cambio 21,93 como ha sido; si bien, esta relación no excluye totalmente la presencia de CaO en la ceniza C1, ya que en su difractograma de DRX se ha confirmado su presencia, si bien, a nivel de trazas únicamente. Además, la ceniza C1 poseía incluso un contenido muy pequeño de sulfuros, lo que vendría a ser una prueba más de que su origen era primordialmente orgánico e inquemado.

Finalmente, de los resultados obtenidos del análisis por DRX de las dos cenizas, C1 y C2, y del HS (Figura 1), se ha podido deducir también que las tres guardan entre sí un grado de semejanza bastante notable en su constitución química y estado físico. Además, las tres poseen una fracción cristalina minoritaria, que para el caso de las dos cenizas, C1 y C2, se trata de α -cuarzo (α - SiO_2) formado a temperaturas inferiores a los 575 °C, mientras que para el caso del HS, se distingue la presencia de cristobalita, debido a la mayor temperatura alcanzada en los hornos de arco eléctrico de donde se obtiene dicha adición puzolánica por condensación de sus vapores. Asimismo, las tres adiciones en cuestión contienen una fase vítrea, la mayoritaria, como así indica la baja intensidad de los picos en el difractograma y la presencia de una banda difusa en el rango angular $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$ propia de este tipo de adiciones puzolánicas artificiales *silícicas* (6), la cual es la fase con mayor interés desde el punto de vista de su actividad puzolánica y técnico.

CaCO₃). The actual empirical figure was 21.93. While this ratio does not wholly exclude the presence of CaO in ash C1, which was detected with XRD analysis, it would indicate that the ash contained only traces of the compound. Moreover, ash C1 even had a very low sulfur content, yet further evidence of its primarily organic origin.

Finally, the XRD findings for C1, C2 and HS (Figure 1) also showed that their chemical composition and physical properties were very similar. All three likewise had a minority crystalline phase: α -quartz (α - SiO_2) in the ashes, which form at temperatures lower than 575 °C, and cristobalite in the HS, due to the higher temperatures attained in the electric arc furnaces where this pozzolanic addition forms during vapour condensation. Their majority vitreous phase, evinced by the low intensity of the peaks on their diffractograms and the presence of a diffuse band in the 20° - 25° 2θ range typical of this type of artificial siliceous pozzolanic additions (6), is the phase of greatest technical interest from the standpoint of pozzolanicity.

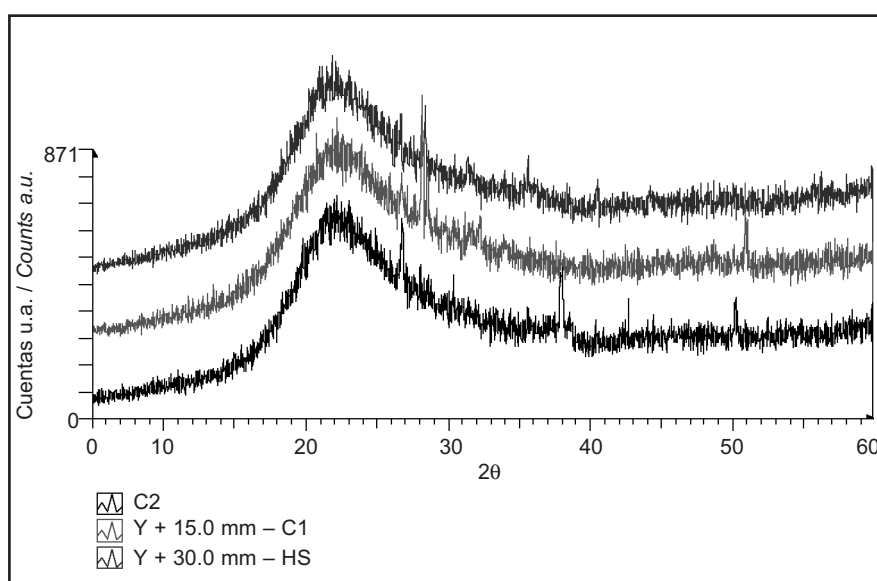


Figura 1. Espectros de DRX de las adiciones C1, C2 y HS.
Figure 1. XRD spectra for additions C1, C2 and HS.

Por otra parte, del análisis por FTIR de las tres adiciones (Figura 2), se pudo deducir también el enorme parentesco vítreo y/o amorfo y *silíceo* que existe entre las tres y que ya había sido confirmado en gran medida mediante su análisis por DRX. Así pues, entrando ahora en el análisis conjunto y pormenorizado de los tres espectros, se ha podido observar, según la zona del espectro que se considere, lo siguiente:

1. 3.700-3.000 cm^{-1} : en esta zona del espectro se observan las vibraciones de valencia (ν) de los grupos Si-OH y del H_2O (H-OH) correspondiendo a esta última la de mayores frecuencias, por ser, probablemente, agua de humedad (de escasa energía de enlace) adsorbida débilmente, pero tanto más, cuanto mayor cantidad de restos carbonosos, posea la muestra analizada; de aquí que la muestra C1 haya sido la que más y mejor lo ha mostrado, habiendo confirmado, por tanto, la hipótesis expuesta sobre la misma y sus probables restos carbonosos inquemados de su incineración no adecuada por incompleta en base a sus notables contenidos de P.F. y CO_2 , además de su muy bajo contenido en CaO. Los OH del Si-OH, están unidos al Si por enlaces más fuertes que los del agua de humedad, por este motivo aparecen a frecuencias menores, en torno a 3.440 cm^{-1} .
2. 1.640 cm^{-1} : en esta región aparece la vibración de deformación de los grupos H-O-H de agua.
3. 1.250-400 cm^{-1} : el cuarzo, la tridimita, la cristobalita, la sílice opalina y la sílice amorfa, poseen un espectro similar bastante amplio, en el rango 1.250-400 cm^{-1} . A pesar de ello, la sílice vítreo se diferencia del resto, en la notable menor nitidez de sus bandas de absorción. Así los geles de sílice recién formados, además de presentar formas típicas de sílice tetra-coordinada a 1.094, 800 y 470 cm^{-1} , muestran por lo común una banda de intensidad media a 950 cm^{-1} , debido a un estiramiento de los enlaces Si-O dentro de los grupos Si-OH. Además, esta banda se suele desplazar a 970 cm^{-1} incluso, a la vez que se debilita, cuando los grupos Si-OH se condensan para formar enlaces Si-O-Si, pudiendo ser influenciada también la misma por impurezas presentes. La absorción en esta región del espectro (950-970 cm^{-1}) es una forma común de la diatomita y otras sílices opalinas. Por otra parte, la banda de absorción en la región del espectro de 800 cm^{-1} , debe ser más bien achacable a la tridimita o a la sílice opalina y vítreo que a la presencia de determinadas cantidades de cuarzo o cristobalita. No obstante, cuando se concretó aún más la zona del espectro (1.000-1.200 cm^{-1}), que como es sabido es la zona donde se encuentran las vibraciones de los tetraedros de SiO_4 de los silicatos, se pudo observar también que surgen dos bandas de absorción cuya evolución de una adición analizada a la siguiente, ha sido en el sentido de alterarse la primera y disminuir de intensidad, a costa de aumentar la segunda absorción, como

The FTIR findings for the three additions (Figure 2) further confirmed the enormous similarities in their amorphous phases and siliceous nature detected with XRD. A detailed comparison of the three spectra revealed the following:

1. 3700-3000 cm^{-1} : (ν) valence vibrations generated by the Si-OH and H_2O (H-OH) groups were observed in this area of the spectrum, with the latter accounting for the higher frequencies, for it most likely constituted weakly absorbed humidity (low bond energy), although absorption rose with the carbon content. This would explain why these vibrations were most intense in C1 and confirm the hypothesis, based on its high L.I. and CO_2 and low CaO contents, that it contained unburnt organic matter due to incomplete incineration. The OH groups in Si-OH, which are bound to Si with stronger bonds than found in atmospheric water, appeared at lower frequencies, at around 3440 cm^{-1} .
2. 1640 cm^{-1} : the bending vibrations generated by the H-O-H groups in water appeared in this region.
3. 1250-400 cm^{-1} : quartz, tridymite, cristobalite, opaline and amorphous silica have a fairly broad and similar spectrum in the 1250-400 cm^{-1} range. Vitreous silica, however, differed from the others in the lesser sharpness of its absorption bands. Newly formed silica gels, in addition to exhibiting the typical tetra-coordinated silica forms at 1094, 800 and 470 cm^{-1} , ordinarily have a medium intensity band at 950 cm^{-1} due to the Si-O stretching vibrations in the Si-OH groups. This band tends to shift to 970 cm^{-1} and grows weaker when the Si-OH groups condense to form Si-O-Si bonds and perhaps also as a result of the presence of impurities. Absorption in this region of the spectrum (950-970 cm^{-1}) was attributed to a common form of diatomite and other opaline silicas. The absorption band at around 800 cm^{-1} , in turn, was more likely due to tridymite or vitreous and opaline silica than quartz or cristobalite. Nonetheless, a closer observation of the 1000-1200 cm^{-1} region of the spectrum, which is where the tetrahedral vibrations from the SiO_4 in the silicates are known to be found, revealed two absorption bands. The intensity and slope of these two bands differed depending on the addition (Figure 2). These differences were interpreted to denote a decline in the amorphous silica content from HS to C1 to C2, with the compound evolving toward greater nucleation and consequently greater crystallinity,

se puede apreciar por el incremento de intensidad de esta segunda banda y su cambio de pendiente (Figura 2). El significado de estas transiciones entre espectros es una disminución de la sílice amorfa del HS a la C2, pasando por la C1, ya que dicha sílice amorfa evolucionó hacia una mayor nucleación, y por consiguiente, a una mayor cristalinidad, debida al parecer a que el proceso de calentamiento-enfriamiento empleado para obtener cada adición ensayada debió ser más lento –pero en especial el enfriamiento– en el caso de la C2 que en el caso del HS, pasando por la C1. Además, según Farmer (46), el estiramiento de la banda entre 1.000 y 1.150 cm^{-1} , es debido a la presencia de alguna mayor cristalinidad o mayor presencia de componentes cristalinos diversos, aunque no obstante, en valor absoluto y relativo, se encuentren aún en pequeña o muy pequeña cantidad, de acuerdo con los resultados del análisis por DRX. Por lo tanto, una vez más se puede destacar la mayor similitud de la banda de la ceniza C1 con el HS, que la C2, lo que es consecuente con el hecho de su mayor contenido de sílice reactiva, SiO_2^{r} : 76,6% la C1 y 68,4% la C2. El contenido de SiO_2^{r} del HS era del 88,5%, es decir, el mayor de todos.

4.2. De la caracterización química, física y mecánica de los dos cementos de referencia, P1 y P2, y de sus mezclas Pn°/Puzolana “Z”

(a) De la determinación de la actividad puzolánica mediante el ensayo de Frattini se ha de decir que, de acuerdo con la vigente Instrucción Española para la Recepción de Cementos RC-08 (32), este ensayo está especificado expresamente para aquellos cementos Portland que poseen un contenido de cenizas volantes y/o puzolanas naturales, comprendido entre el 11% y el 55% en masa, es decir, para “cementos puzolánicos”. No obstante, el humo de sílice y quizá alguna otra adición puzolánica semejante, posee, por lo común, dicho grado de actividad puzolánica sin necesidad de superar el 10% de la masa de cemento Portland. De aquí que su análisis y estudio se circunscriba por lo general, a cantidades comprendidas entre el 3% y el 10%. Este hecho condicionó, por tanto, que los cementos de mezcla a analizar y ensayar en esta investigación, tuvieran unos contenidos de C1, C2 y HS, comprendidos entre estos dos últimos porcentajes.

Determinada de esta manera pues, la actividad puzolánica de tales materiales, cuya representación gráfica se muestra en la Figura 3, se pudo observar lo siguiente:

1. Respecto de los cementos de mezcla P2/“Z” preparados con las adiciones C1, C2 y HS con una relación (97/03): prácticamente ninguna de estas adiciones mostró actividad puzolánica en este ensayo, dada su

since the heating-cooling process used to obtain the additions was apparently slower, particularly the cooling part of the cycle, in C2 than in C1 and HS. Moreover, according to Farmer (46), stretching in the band at 1000 – 1150 cm^{-1} is due to greater crystallinity or the presence of more crystalline components, even though their absolute and relative values were still small, as shown in the XRD analysis. These observations also confirmed the greater similarity of C1 than C2 to HS, which is consistent with its higher reactive silica, SiO_2^{r} , content: 76.6% in C1 and 68.4% in C2, compared to 88.5% in HS.

4.2. Chemical, physical characterization and mechanical strength of control (P1 and P2) and blended cements (Pn°/Puzolana “Z”)

(a) According to existing Spanish Code RC-08 for Acceptance of Cements (32), the Frattini test is explicitly specified for Portland cements containing from 11 to 55% fly ash and/or natural pozzolans, i.e., “pozzolanic cements”. Silica fume, however, and perhaps other similar additions, ordinarily reach that pozzolanicity with a mere 10%wt in Portland cement. As a result, analysis of this compound is generally conducted for a range of 3 to 10%. This is what determined the use of such percentages of the additions analyzed in the present study.

Under these conditions, the pozzolanic activity of these materials, represented in Figure 3, revealed the following:

1. *P2 cements blended with C1, C2 and HS in a proportion of 97/03: none of these additions exhibited pozzolanicity in this trial, given their scant presence in the cement. Clear proof of this behaviour*

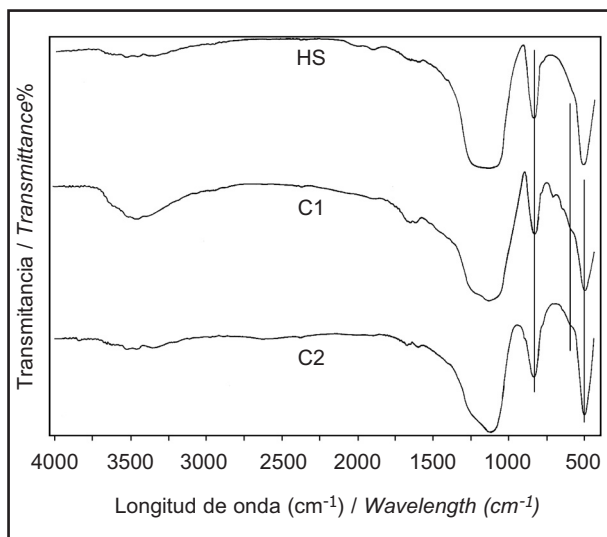


Figura 2. Espectros IR de las adiciones: C1, C2 y HS.
Figure 2. IR spectra for additions C1, C2 and HS.

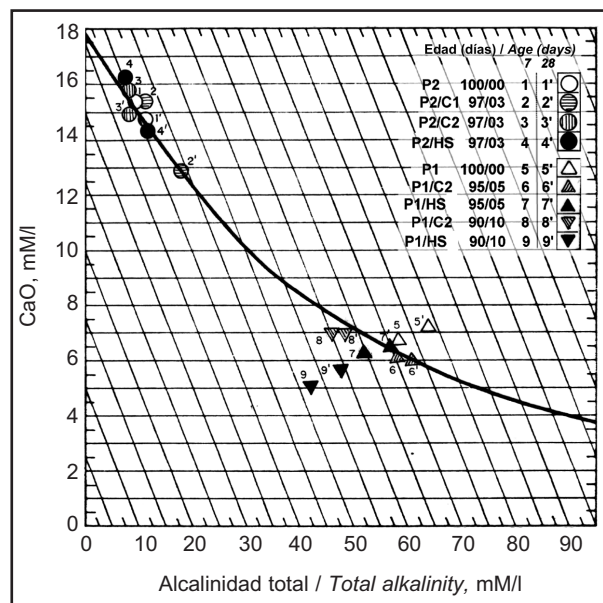


Figura 3. Ensayo de Pozzolanicidad según Frattini.
Figure 3. Frattini pozzolanicity test.

escasa presencia junto al cemento P2. Una prueba clara de este comportamiento fue que cuando las adiciones C2 y HS fueron ensayadas del mismo modo pero en proporciones mayores, con el cemento P1, sí la mostraron, y tanto más, cuanto mayor fue el contenido de las adiciones citadas en estos otros cementos de mezcla (Figura 3).

- Respecto a los cementos de mezcla P1/"Z" preparados con las adiciones C2 y HS con una relación (95/05) y (90/10), respectivamente, queda demostrado que el HS posee una mayor actividad puzolánica que la adición C2 (Figura 3), probablemente por su mayor superficie específica, y además, por la mayor cantidad de sílice amorfa que lo constituye, como quedó demostrado mediante su análisis químico cuantitativo (30) (Tabla 2) y su análisis por FTIR (Figura 2).

(b) De la determinación mediante la técnica no destructiva de EU, del fraguado y endurecimiento inicial de hormigones convencionales, H25 (45), preparados con el cemento P2 y cada una de las tres adiciones puzolánicas así estudiadas y comparadas, cuyos resultados se pueden ver gráficamente en la Figura 4, se ha de decir que se ha logrado confirmar una vez más que el HS ha sido la adición puzolánica que más estimula de todas al cemento P2, para que se hidrate y fragüe mejor y más rápido. Tanto por vía *directa* y *no directa* (26, 27, 47), merced al agua de amasado que humedecía inicialmente la superficie de sus partículas y a la carga eléctrica que poseen por su manipulación y/o adquieren por el propio amasado, pero sobre todo, por el potencial zeta que se desarrolla a continuación conforme progresa la inicial hidratación, respectivamente, como por vía *indirecta* (26, 27, 47),

was observed when additions C2 and HS, tested in higher proportions with cement P1, did exhibit pozzolanicity, which grew with the proportion of addition in the blended cement (Figure 3).

- In the P1 blended cements prepared with C2 and HS at proportions of 95/05 and 90/10, respectively, HS proved to have greater pozzolanic activity than C2 (Figure 3), due probably to its greater specific surface and higher amorphous silica content, as detected in the quantitative chemical (30) (Table 2) and FTIR (Figure 2) analyses.

(b) Non-destructive UPE testing of setting and initial hardening in conventional (H25) (45) concrete made with cement P2 and each of the additions studied (see results in Figure 4) provided further confirmation that cement hydration was stimulated most by cement P2, leading to better and quicker setting. Such hydration took place directly and non-directly (26, 27, 47) thanks to the mixing water that initially moistened the particle surfaces and the electric charge resulting from handling or mixing itself, but especially from the zeta potential developed as hydration progressed. The indirect process was also involved, thanks to the high pozzolanicity developed in the early stages by HS (26, 27, 47), followed at some distance by C2 and lastly C1, which performed worst in this trial also. C2, in turn, was observed to resemble C1 more closely than HS in this test, in

merced a la elevada, temprana y rápida actividad puzolánica que desarrolla (26, 27, 47), seguido a una notable distancia por la C2 y, por último la C1, que fue la adición puzolánica que peor comportamiento mostró también en este ensayo. Por otra parte, se ha demostrado también que el comportamiento de la ceniza C2 en este ensayo ha sido más parecido al de la C1 que al de la adición puzolánica HS, que ha sido por contra, la que mejor comportamiento ha mostrado de las tres, en todos ellos.

(c) De la determinación de las RMF y RMC (31, 32), cuyos valores se recogen en la Tabla 4, se ha de decir, que ambos parámetros absolutos y relativos son los más importantes por significados de todos, para la caracterización mecánico-resistente de las adiciones puzolánicas de cualquier origen, pero aún más lo es el denominado Índice de Actividad Resistente a una edad determinada, IAR_{xd} , parámetro éste que resulta de dividir el valor medio de la RMC_{xd} del mortero de ensayo (del cemento de mezcla 90/10) por el valor medio de la RMC_{xd} del mortero de control (del cemento Portland patrón), a la edad especificada, multiplicado por 100. Según ello y de acuerdo con la Norma UNE EN 13263-1 (29), para que un material puzolánico así ensayado pueda ser considerado como "humo de sílice" o equivalente y pueda ser utilizado en la preparación de pasta, morteros y hormigones para la construcción, deberá proporcionar un valor del $IAR_{28 \text{ días}}$ superior al 100%. En esta investigación, no sólo se le determinó el valor de dicho parámetro a la edad de 28 días sino también a la edad de 90 días, $IAR_{90 \text{ días}}$, para las correspondientes sustituciones normalizadas del 10% de la masa del cemento de referencia. Y otro tanto, se hizo para las sustituciones del 3% de la masa del cemento de referencia P2, y del 5% del cemento Portland P1.

Así y una vez analizados y estudiados los valores obtenidos del $IAR_{28 \text{ días}}$ y del $IAR_{90 \text{ días}}$, se pudo confirmar una vez más que las tres adiciones ensayadas podrían ser consideradas como adiciones puzolánicas, pero únicamente dos de ellas, el HS y la C2, podrían ser utilizadas en la preparación de cementos, y consiguientemente, de pastas, morteros y hormigones para construcción, y en especial el HS, pero siempre y cuando no se sobrepase con este último sobre todo, el 10% de la masa total del cemento Portland con el que vayan a ser mezcladas. En cambio la ceniza C1, no, por su elevado contenido de P.F. No obstante, para alcanzar con el HS y la C2 la durabilidad química deseada, será necesario además, un curado hídrico muy esmerado de al menos 14 días, y especialmente, cuando el contenido de C_3A del clinker Portland del cemento utilizado, no corresponda a las correspondientes especificaciones químicas recogidas en las Tablas A2.1.1 y A2.2.1 de la Instrucción RC-08 (32).

which HS performed best, as it in fact did in all the trials conducted.

(c) Bending and compressive strength (31,32), given in Table 4, are parameters of particular significance for characterizing the mechanical strength of pozzolanic additions of whatsoever origin. But the strength activity index at a given age is even more indicative, as it is the result of dividing the mean compressive strength of the trial mortar (made with 90/10 blended cement) by the mean compressive strength of the control at the specified age, multiplied by 100. Further to the foregoing and to Spanish and European standard UNE EN 13263-1 (29), for a pozzolanic material to be classified as "silica fume" or equivalent and used in the preparation of cement paste, mortar or concrete for construction, its 28-day strength activity index must be over 100%. In the present study, this parameter was determined not only at 28, but also at 90 days for the standard 10% replacements (by mass the reference cement). The 28- and 90-day values were also found for the 3% and 5% replacements in cements P2 and P1, respectively.

Further to the 28- and 90-day strength activity indices, all three additions studied could be regarded to be pozzolanic, but only two, HS and C2, could be used to prepare cements and consequently cement paste, mortar and concrete for construction, providing no more than 10% of the Portland cement was replaced, particularly by HS. Ash C1 was ruled out for construction due to its high L.O.I. For HS and C2 to attain the chemical hardness desired, very meticulous damp curing had to be conducted for at least 14 days, particularly when the C_3A content in the Portland clinker used did not meet the chemical specifications set out in Tables A2.1.1 and A2.2.1 in Spanish Code RC-08 (32).

4.3. De la caracterización sulfática de las tres adiciones puzolánicas, C1, C2 y HS, y de los cementos P2, P2/HS, P2/C1 y P2/C2 97/03

(a) De la caracterización sulfática de las tres adiciones puzolánicas así ensayadas y comparadas se puede decir lo siguiente: una vez confirmada por vía química (31) y mecánico-resistente (29, 31, 32), que las tres adiciones minerales de origen artificial en estudio poseían naturaleza puzolánica **cierta** (independientemente de que por causa de algunos otros parámetros químicos y/o físicos, tenga que ser rechazada finalmente alguna de ellas para fabricar cementos y/o sus productos derivados, hormigones, morteros y pastas), se pasó a determinarles su carácter químico mediante los métodos acelerados de ensayo ASTM C 452-68 (39) y L-A (40), adaptados por R. Talero (10-17). Para ello, las tres adiciones puzolánicas se clasificaron a igualdad de edad del ensayo y de menor a mayor valor, véase la Tabla 6, en función de sus respectivos valores de $\Delta L_{xd}(\%)$ e $\Delta \phi_{xd}(\%)$ proporcionados por las probetas de sus correspondientes cementos de mezcla (Tabla 5). Asimismo, en dichas clasificaciones se incluyeron también en el lugar que les correspondían, los valores de las probetas de su cemento matriz o de referencia, el P2 en este caso, para, de este modo, poder, tener además una dimensión clara del grado de aumento de resistencia sulfática que le proporcionaron cuando le fueron adicionadas por separado. Lo que no era óbice para que de paso, se hubiera podido determinar también el comportamiento frente al ataque de los iones sulfato (en forma de yeso, en ambos métodos de ensayo) de dicho cemento P2 y de sus referidas mezclas a la vez que catalogarlos en función de dicho ataque agresivo.

Así y en cuanto a su caracterización sulfática propiamente dicha se refiere, mediante los métodos ASTM C 452-68 y L-A, se ha de comentar lo siguiente de las clasificaciones obtenidas de las tres adiciones puzolánicas estudiadas y comparadas (Tabla 6):

1. De las clasificaciones (**A**): ambas clasificaciones son una consecuencia directa de los contenidos porcentuales de ambos parámetros químicos de las tres adiciones, estando el primero de ellos, la P.F., más relacionado con el comportamiento de las tres en resistencias mecánicas (Tabla 4), mientras que el segundo, la SiO_2^- , lo está más con su comportamiento puzolánico (Figuras 1, 2 y 3), lógicamente, más tarde relacionado como se verá, con su comportamiento frente al ataque de los sulfatos. Naturalmente, el primero de ambos parámetros químicos, la P.F., es siempre bastante más determinante para la aceptación o rechazo de la puzolana que el segundo, la SiO_2^- . Prueba de ello es que mientras la Instrucción de Hormigón Estructural EHE (45) sólo

4.3. Sulfate resistance in pozzolanic additions C1, C2 and HS, pure cement P2 and 97/03 P2/HS, P2/C1 and P2/C2 blends

(a) The sulfate resistance trials for the three pozzolanic additions revealed the following: once the three artificial mineral additions were confirmed to be pozzolanic on the basis of chemical (31) and strength (29, 31, 32) test results (irrespective of the ultimate rejection of one of them for use in the manufacture of cements, concretes, mortars and pastes in the light of other chemical or physical parameters), their chemical nature was determined using the accelerated methods set out in ASTM standard C 452-68 (39) and L-A (40), adapted by R. Talero (10-17). The three pozzolanic additions were classified from the lowest to the highest $\Delta L_{xd}(\%)$ and $\Delta \phi_{xd}(\%)$ (see Table 6) found for specimens made from the respective blended cements (Table 5). The values found for the P2 reference cement specimens were also included in this classification to clearly visualize the increase in sulfate resistance when each addition was included separately. The performance of cement P2 and its blends when exposed to sulfate ions (in the form of gypsum in both test methods) was also determined and catalogued.

The classification of the three pozzolanic additions studied (Table 6), based on their sulfate resistance determined as per the ASTM C 452-68 and L-A methods, is discussed below.

1. Classifications based on chemical properties L.I. and reactive silica content ("A" in Table 6): both classifications are based on the percentage values of the two parameters. The first, L.O.I., is more closely related to mechanical strength of the three additions (Table 4), while the second, SiO_2^- , is more closely related to their pozzolanic behaviour (Figures 1, 2 and 3) and, logically, their sulfate resistance. The first parameter, L.O.I., carries greater weight for acceptance or rejection of the pozzolan than the second, SiO_2^- . The Spanish Structural Concrete Code, EHE (45), for instance, bases the acceptance or rejection of fly ash and HS on their L.O.I. only (while citing other chemical parameters, but not SiO_2^-), whereas Code RC-08 for Acceptance of

contempla la P.F. de la ceniza volante y el HS, para su aceptación o rechazo (entre otros parámetros químicos entre los que no figura la SiO_2^-), la Instrucción para la recepción de Cementos RC-08 (32) contempla, entre otros, ambos parámetros químicos a un tiempo para el mismo fin.

- De las clasificaciones **(B.1)**, obtenidas mediante el parámetro $\Delta L_{xd}(\%)$ de sus probetas ASTM C 452-68: En primer lugar se han de recordar aquí de nuevo, los párrafos 6º y 7º del apartado **1. INTRODUCCIÓN**, y más concretamente, lo siguiente "las adiciones puzolánicas cuyo **carácter** químico es silícico, tales como el humo de sílice,..., las cenizas de la incineración adecuada de la paja y la cáscara del arroz,..., en cantidad adecuada, aumentan en cantidad precisa, la resistencia a los sulfatos de los cementos Portland ordinarios (10, 20, 21)...". Y tanto más la aumentan todas ellas, cuanto mayor es la cantidad de las mismas que se le incorporen sin sobrepasar nunca el 40% de su masa. Y en el supuesto posible de que dicha puzolana silícica sea muy activa, es decir, que cumpla el ensayo de Frattini a la edad de 2 días además de que su IAR_{28d} sea $\geq 100\%$, sin sobrepasar nunca el 20% de su masa. Lógicamente, este mismo objetivo se puede conseguir también, sin más que incorporarle a dicho cemento la misma cantidad de otras tantas puzolanas que posean contenidos también notables pero diferentes de SiO_2^- , como así ha ocurrido en esta

Cements (32) recommends both these chemical parameters (among others) for the same purpose.

- Classifications based on the $\Delta L_{xd}(\%)$ of ASTM C 452-68 specimens ("**B.1**" in Table 6): as noted in paragraphs 6 and 7 of the **Introduction** to this paper, "Appropriate quantities of siliceous pozzolanic additions, however, such as silica fume ..., ash from suitably incinerated straw, rice husk, ..., increase ordinary Portland cement sulfate resistance (10, 20, 21)..." And all the additions studied increased resistance more effectively at higher proportions, up to a ceiling of 40%wt. Where the siliceous pozzolan is highly active, i.e., where it passes the Frattini test at the age of 2 days in addition to having 28-day strength activity index of $\geq 100\%$, the limit is 20% wt. This same objective can also be achieved by merely including in the cement the same amount of other pozzolans with substantial but different SiO_2^- contents, as in the case of this study with additions HS, C1 and C2 (see Table 2). This also made it possible to compare them on the grounds of the behaviour of their blended cements when exposed to sulfate attack. Consequently, in keeping with this last principle, established by R. Talero (10) and the $\Delta L_{xd}(\%)$

Tabla 6 / Table 6
Clasificaciones de las tres adiciones en función de diferentes parámetros químicos y físicos.
Classification of the three additions by different chemical and physical parameters.

Clasificaciones de las tres adiciones en función / Classification by					
(A) De los parámetros químicos siguientes / (A) the following chemical parameters:					
1ª >P.F. / L.O.I. (%)>	C1	>	C2	>	HS
2ª > SiO_2^- (%)>	HS	>	C1	>	C2
(B) De los parámetros físicos siguientes / (B) the following physical parameters:					
(B.1) $\Delta L_{xd}(\%)$ de las probetas tipo ASTM C 452-68 de sus cementos de mezcla / (B.1) $\Delta L_{xd}(\%)$ of ASTM C 452-68 blended cement specimens					
1ª $<\Delta L_{7d}(\%)<$	*HS	=	C2	<	C1
2ª $<\Delta L_{14d}(\%)<$	HS	<	C1	<	C2*
3ª $<\Delta L_{21d}(\%)<$	HS	<	C1	<	C2*
4ª $<\Delta L_{28d}(\%)<$	HS	<	C1	<	C2*
5ª $<\Delta L_{60d}(\%)<$	HS	<	C1	<	C2*
6ª $<\Delta L_{90d}(\%)<$	HS	<	C1	<	C2*
(B.2) $\Delta \emptyset_{xd}(\%)$ de las probetas tipo Le Chatelier-Anstett de sus cementos de mezcla / (B.2) $\Delta L_{xd}(\%)$ of Le Chatelier-Anstett blended cement patties					
1ª $<\Delta \emptyset_{7d}(\%)<$	C1*	<	*C2	<	HS
2ª $<\Delta \emptyset_{14d}(\%)<$	*C2	=	C1	<	HS
3ª $<\Delta \emptyset_{21d}(\%)<$	*C2	<	C1	<	HS
4ª $<\Delta \emptyset_{28d}(\%)<$	*C2	<	C1	<	HS
5ª $<\Delta \emptyset_{60d}(\%)<$	HS*	<	*C2	<	C1
6ª $<\Delta \emptyset_{90d}(\%)<$	*HS	<	C1	<	C2

* = P2

investigación con las adiciones HS, C1 y C2 en estudio, véase la Tabla 2 (lo que ha permitido, de paso, haberlas podido comparar también en función del comportamiento mostrado por sus cementos de mezcla frente a este ataque agresivo). Por consiguiente y de acuerdo con este último fundamentado principio de R. Talero (10) y los valores de $\Delta L_{x\text{días}}(\%)$ obtenidos de sus probetas ASTM C 452-68 (Tabla 6), no resultaron nada extraños los siguientes comportamientos:

α . Que en las seis clasificaciones obtenidas, el HS hubiera ocupado en todas ellas el lugar más extremo de la izquierda, mientras que la ceniza C2 hubiera ocupado el de la derecha, menos en la 1ª clasificación, es decir, en la de la edad de 7 días,

values obtained for their ASTM C 452-68 specimens (Table 6), none of the following observations was surprising:

α . in the six classifications obtained, the HS was in the left-most position, while ash C2 was in the right in all but the first, i.e., for the 7-day specimens.

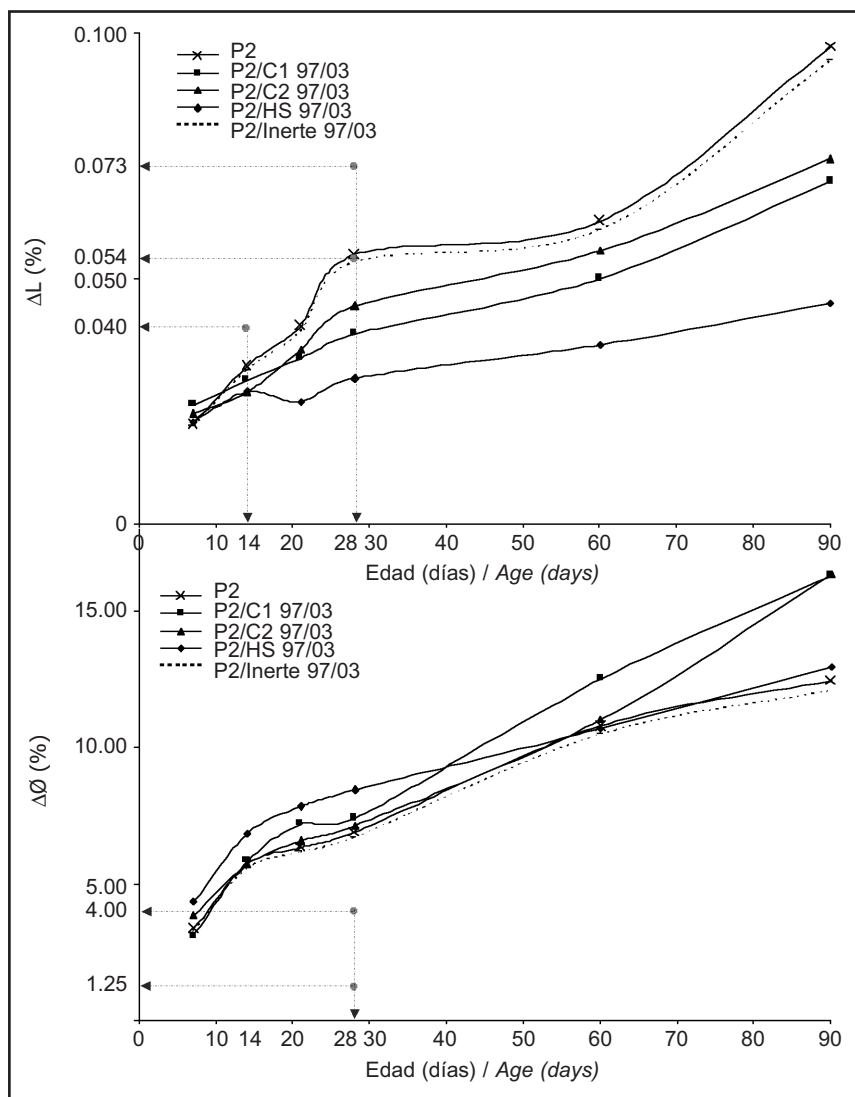


Figura 4. $\Delta L(\%)$ de las probetas ASTM C 452-68 e $\Delta D(\%)$ de las probetas Le Chatelier Anstett, de los cementos P2, P2/HS, P2/C1, P2/C2 y P2/Inerte_{RS} 97/03.

Figure 4. $\Delta L(\%)$ in ASTM C 452-68 specimens and $\Delta D(\%)$ in Le Chatelier Anstett specimens for cements and 97/03 P2/HS, P2/C1, P2/C2 and P2/Inert_{SR}.

- β. Que la regla clasificatoria anterior fuera ratificada por el propio cemento P2 al haber superado al HS por la izquierda, en la 1ª clasificación, y a la ceniza C2 por la derecha, en todas las demás.
- γ. Que todas las clasificaciones anteriores menos la 1ª, hubieran coincidido totalmente con la que se había obtenido antes mediante su contenido respectivo de SiO_2^- , aunque lógicamente esta última con el orden cambiado, e incluso la 1ª clasificación hubiera coincidido parcialmente, puesto que el HS había ocupado una vez más el extremo izquierdo, habiendo sido superado únicamente por el propio cemento P2, mientras que ambas cenizas se encontraban cambiadas de lugar.

Pues bien, la coincidencia de la clasificación γ con casi todas las demás, no vendría sino a demostrar una vez más (10, 17, 18) que la principal causa de la α y la β era el motivo de la γ, es decir, el ya conocido efecto protector contra el ataque de los sulfatos, o efecto "anti-ataque sulfático", que la SiO_2^- de las puzolanas le proporciona en cantidad adecuada, a la fracción de CPO con la que se hayan mezclado, a partir del instante que comienza a desarrollar su actividad puzolánica en cantidad suficiente (10, 17, 18) (26, 27, 47). Y ello, a pesar de que en este caso, el cemento al que se le adicionó, el P2, contenía además una fracción apreciable de filler calizo el cual y como se ha dicho antes, estimula por vía *directa* y *no directa* (41) la hidratación de dicha fracción de CPO. Lo que a tenor de las seis clasificaciones obtenidas (**B.1**), vendría a indicar también que, en este método de ensayo ASTM C 452-68 y sólo hasta la edad de 7 días, la referida estimulación de la hidratación (selenitosa en este caso) por vía *directa* y *no directa*, provocada por el agua de amasado que humedeció inicialmente la superficie de las partículas del filler calizo y de las tres puzolanas en estudio, su carga eléctrica inicial y el potencial zeta que se desarrolla seguidamente, a la fracción del CPO con la que habían sido mezcladas (41), debió imperar sobre la de la vía *indirecta* (26, 27, 47), promovida en cambio y como decimos, por la actividad puzolánica desarrollada sólo por la SiO_2^- de estas últimas, lógicamente, para dar por resultado al reaccionar con la portlandita, por una parte, la formación de geles CSH con el Ca^{2+} , que más tarde se transformarán en tobermoritas, y por otra con los OH^- , grupos silanol, Si-OH , que más tarde se transformarán en ácido silícico hidratado. Y cualquiera de ellos en cualquiera de sus formas y en cantidades adecuadas, protege del ataque de los sulfatos (éste y no otro, es el fundamento de dicho efecto protector o efecto "anti-ataque sulfático" mencionado, de las puzolanas con **carácter** químico *silícico*, cuyo origen es puramente químico). En cambio, a partir de la edad de 7 días, debió imperar con

- β. The above rule was ratified by pure cement P2, which exceeded the HS on the left in the first classification and C2 on the right in all the others.
- γ. All the classifications except the first concurred with the classification by SiO_2^- content, from lowest to highest. In this case, even the first classification concurred partially, with the HS on the left, exceeded only by the unblended P2. The order of the two ashes was reversed, however.

The concurrence of nearly all the classifications would again prove (10, 17, 18) that the chief reason for α and β was the fact set out in γ: the anti-sulfate protection afforded OPC by the SiO_2^- present in pozzolan additions, as soon as their pozzolan activity is sufficiently developed (10, 17, 18, 26, 27, 47). The foregoing was observed even though in this case the cement used, P2, contained a substantial amount of limestone filler which, as noted earlier, stimulates OPC hydration both directly and non-directly (41). The six **B.1** classifications obtained with the ASTM C 452-68 method would also indicate that, up to the age of 7 days, the gypsum-mediated direct and non-direct stimulation of OPC hydration (by the mixing water that moistened the particle surfaces of the filler and the three pozzolans studied, along with the initial electric charge and the zeta potential subsequently developed (41)) must have prevailed over indirect stimulation, driven by the pozzolanic activity developed by the SiO_2^- in the pozzolans. The result, naturally, when the reactive silica reacted with the Ca^{2+} in the portlandite, was the formation of CSH gels, later giving way to tobermorites. When it reacted with the OH^- groups, in turn, it formed silanol, Si-OH , which subsequently evolved into hydrated siliceous acid. Any of these compounds in any of their forms, in sufficient quantity, protect against sulfate attack. This is the explanation for the purely chemical protection provided by silicic pozzolans. After 7 days, however, the second protective effect, i.e., indirect stimulation of gypsum-induced hydration, must have prevailed (consequently, the three pozzolanic additions studied must necessarily have been silicic in chemical character). As a result, cement P2 would occupy the right-most position from 14 days onward. Nonetheless, once indirect stimulation had come to an end, direct and non-direct stimulation would continue until all the hydraulic components of the Portland clinker were depleted, with the concomitant shortening of the initial store of portlandite and with it,

claridad, este último efecto protector sobre el estimulador referido antes, es decir, la estimulación de la hidratación selenitosa por la vía *indirecta* sobre la *directa* y *no directa* (por consiguiente y de acuerdo con lo anterior, el carácter químico de las tres adiciones puzolánicas en estudio, el HS y las dos cenizas, C1 y C2, tenía que ser necesariamente el *silícico*), motivo por el cual, el cemento P2 pasaría a ocupar la posición más extrema de la derecha, a partir de la edad de 14 días en adelante. Aunque una vez agotada la vía *indirecta*, continuaría en exclusiva la vía *directa* y *no directa* hasta el agotamiento total de los componentes hidráulicos de la fracción clinker Portland que lo constituía, con el acortamiento subsiguiente de su reserva portlandítica inicial, y con ella, de su durabilidad prevista. Aunque ya para entonces, no mediante el agua de amasado inicial sino mediante la propia agua agresiva sulfática cuyo ingreso en el hormigón se vería facilitado por la mayor o menor textura íntima, granulada o no continua, de todas las rocas de naturaleza caliza, en general (y de sus filleres, en particular), de acuerdo con el principio químico-físico que motiva su génesis el cual se ve más o menos favorecido por su devenir geológico, y el carácter químico *básico* de todas ellas, sea cual fuere su tamaño de grano o de partícula. De este modo y ya para entonces, la ettringita que se forme deberá ser con gran probabilidad de origen C_4AF (47), mientras que el silicato que se agote deberá ser el C_2S de cualquier origen.

Pero profundizando aún más en este análisis, estudio, discusión e interpretación del por qué la clasificación obtenida en primer lugar, la **(B.1.1^a)**, resultó ser ligeramente distinta a todas las demás, tanto por la posición totalmente diferente ocupada en ella por el cemento P2, como por la posición también diferente ocupada por la

the expected durability. By that time, however, the initial mixing water would not be involved. Rather, the medium would be the aggressive sulfated water whose ingress into the concrete would be facilitated by the granulated texture of all limestone rocks in general (and fillers in particular), according to the physical-chemical principle underlying their generation, more or less favoured by their geological formation and chemically basic nature, irrespective of their grain or particle size. By that time also, the ettringite forming would in all likelihood be generated from C_4AF (47), whereas the silicate depleted would be the C_2S of whatever origin.

This analysis may be taken further, to ascertain why the first classification (B.1.1^a) was somewhat different from all the others, both for the wholly different position occupied by cement P2 and the switch in the positions of ashes C2 and C1, while HS remained in the same position throughout. The

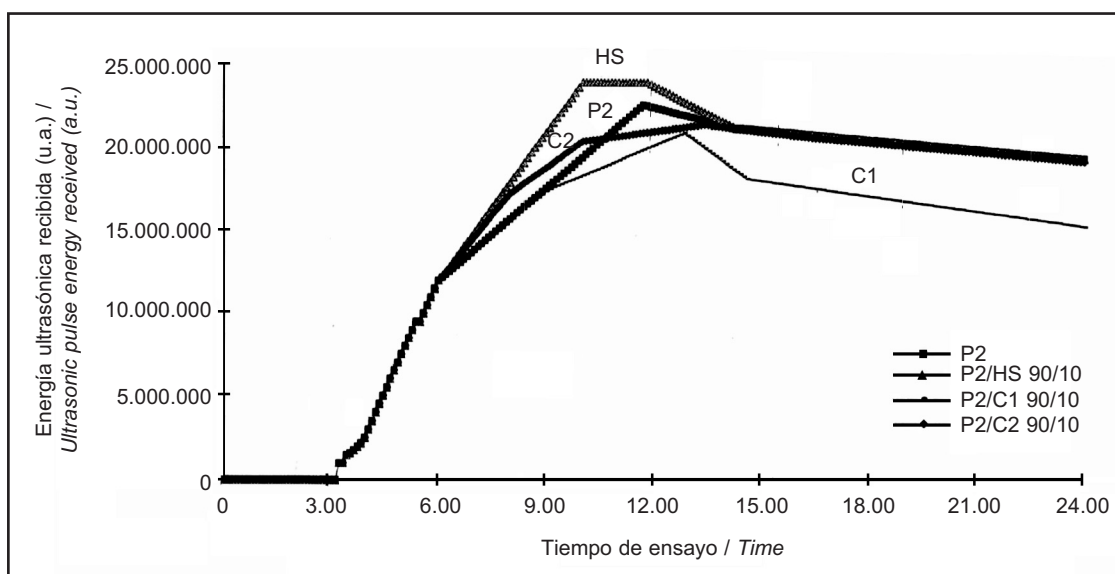


Figura 5. Evolución del fraguado (Tiempo: horas). Cemento P2 con y sin adiciones.
 Figure 5. Setting times (Time: hours). Cement P2 with and without additions.

ceniza C2 y la C1, mientras que el HS ocupó siempre la misma en todas ellas, se ha de decir que este otro comportamiento vendría a indicar, por otra parte, lo siguiente: que la fracción de filler calizo del cemento P2 no fue capaz por sí sola, de estimular su hidratación sulfática por vía *directa* y *no directa*, puesto que cualquiera de sus cementos de mezcla originó a 7 días una expansión mayor de sus probetas, debido con toda probabilidad, a que sus otras partículas de cada adición pozzolánica habrían actuado también físicamente en principio como las del filler calizo, para que dicho efecto estimulador fuera mayor. Y no tanto quizás químicamente (debido a su actividad pozzolánica previa desarrollada), puesto que la clasificación en discusión obtenida a los 7 días de edad, coincide con la se obtiene mediante el parámetro SEB de las tres adiciones pozzolánicas en estudio, ni tampoco mediante el parámetro de su contenido respectivo de SiO_2^- , aunque quizás ya para entonces, 7 días, esta otra vía *indirecta* o *química* tampoco se pueda descartar en su totalidad en todas ellas, puesto que el HS ya ocupó la posición clasificatoria que no abandonaría nunca. Por lo que según ello, los motivos por los que el HS ocupó dicha posición desde la edad de 7 días y no el último como debería por su mayor SEB, debieron haber sido dos al menos: el primero de ellos, su mayor contenido de SiO_2^- , y el segundo, su mayor SEB mediante la cual se habría reforzado más y mejor la acción pozzolánica del primero con el transcurso del ensayo.

3. De las clasificaciones (**B.2**), obtenidas mediante el parámetro $\Delta\phi_{\text{xdías}}(\%)$ de sus tortas L-A: Por consiguiente y de acuerdo con el fundamentado principio de R. Talero (10) según el cual, todas las adiciones pozzolánicas con carácter químico *silícico*, en cantidad adecuada, aumentan la resistencia sulfática de un cemento que no sea resistente a dicho ataque agresivo, y los resultados obtenidos de $\Delta\phi_{\text{xdías}}(\%)$ de sus tortas L-A (Tabla 6), resultaron extraños en este otro caso, los siguientes comportamientos obtenidos:

- α . En primer lugar llamó poderosamente la atención, por una parte, que de las seis clasificaciones obtenidas de las tres adiciones pozzolánicas así estudiadas y comparadas, tan sólo coincidió la última (la de la edad de 90 días) con la que se había obtenido antes mediante su contenido respectivo de SiO_2^- , mientras que por otra, las clasificaciones de las edades de 14 días, 21 días y 28 días, fueran las contrarias. Estas coincidencias no fueron nunca totales, puesto que la posición que ocupó el cemento P2 en todas ellas fue diferente.
- β . Que la clasificación (**B.2.5^a**) fuera la única que coincidió con la clasificación (**B.1.1^a**), si bien esta coincidencia tampoco fue total, puesto que una vez más, la posición que ocupó en la misma el cemento P2 fue diferente también.

reasoning is as follows: the limestone filler in cement pure P2 was unable alone to stimulate direct and non-direct gypsum-mediated hydration. Proof of this is that all its blended cements induced greater expansion in the specimens, due in all likelihood to the early-age physical action of the pozzolanic additions, whose particles which would have enhanced the physical effect of the limestone filler. Their chemical action (due to their previously developed pozzolanic activity) would have been less developed after 7 days, for the classification concurred with the Blaine fineness classification of the three pozzolanic additions studied. Nor would their SiO_2^- content appear to have had much of a role, although perhaps indirect or chemical stimulation cannot be wholly ruled out after 7 days, given that the HS occupied a position that it maintained throughout. Further to the foregoing, two reasons would explain why the HS occupied that position from the age of 7 days, rather than the right-most position, in keeping with its greater BET: the first would be its higher SiO_2^- content and the second its greater BET, which would reinforce the pozzolanic effect of the reactive silica as the trial progressed.

3. Classifications based on the $\Delta\phi_{\text{xd}}(\%)$ of L-A patties ("**B.2**" in Table 6): The classifications based on the $\Delta\phi_{\text{xd}}(\%)$ findings for the L-A patties (Table 6) deviated in the following respects from the principle established by R. Talero (10) whereby all silicic pozzolanic additions, given a suitable quantity, enhance the sulfate resistance of a non-sulfate resistant cement:

- α . The first striking observation was that of the six obtained, only the 90-day classification concurred with the classification by order of SiO_2^- content, while in the 14-, 21- and 28-day classifications the additions were ranked in the opposite order. Such concurrence was never total, however, for cement P2 occupied a different position in all.
- β . Classification **B.2.5^a** was the only one that concurred with classification **B.1.1^a**, although concurrence was not total either, due to the differing position of cement P2.

- γ. Que la coincidencia de la clasificación **A.1^a**, obtenida mediante el parámetro químico P.F. de las tres adiciones puzolánicas, con la clasificación **B.2.1^a**, obtenida mediante el $\Delta\emptyset_{7\text{días}}(\%)$ de sus tortas L-A, se ha de considerar sólo circunstancial.

Pues bien, en cuanto a las tres adiciones puzolánicas así ensayadas y comparadas, todo se podría resumir diciendo que la causa del comportamiento α reside en el muy diferente manejo, tratamiento y operatividad del cemento a ensayar mediante este otro método de ensayo L-A. Puesto que su acondicionamiento para que esté "parcialmente hidratado" antes de enfrentarlo al ataque del yeso en su torta L-A, exige haberlo molido antes hasta una elevada finura, común para todos ellos, amasarlo con una relación a/c = 0,5 y conservar la pasta resultante 24 horas en cámara húmeda (C.H.), desmenuzar dicha pasta al tamaño de miga de pan al menos, para finalmente, conservarlo así desmenuzado bajo agua durante 14 días, tras los cuales se seca hasta peso constante en una estufa a 40 °C durante 7 días, y por último, continúese en el párrafo 7º del apartado anterior **3.4**. Con lo que de este modo, gran parte del referido efecto protector o efecto "anti-ataque sulfático", derivado de la actividad puzolánica desarrollada por la SiO_2^- , se debe desaprovechar. Y en especial, la desarrollada durante los dos primeros días (26, 27), que es la más interesante para dicho fin protector, e incluso quizás, la de 7 días también puede ser de interés para el mismo fin, pese a que a dichas edades tan tempranas no haya desarrollado todavía la puzolana *silícica* (ni cualquier otra puzolana con carácter químico diferente), toda la actividad puzolánica que es capaz de desarrollar, la cual deberá desarrollarla por tanto, a edades posteriores: a 28 días, e incluso quizás, a 90 días o más aún (48). En cambio mediante el método ASTM C 452-68, sí se han aprovechado dichos beneficios protectores contra el ataque de los sulfatos, desde el mismo momento que se fabricaron sus probetas hasta el final del ensayo (y en obra real, más aún lógicamente), los cuales habrán sido mayores necesariamente, que los proporcionados en las correspondientes probetas L-A, a tenor del mayor número de clasificaciones coincidentes obtenidas con el parámetro $\Delta L_{x\text{días}}(\%)$ que con el parámetro $\Delta\emptyset_{x\text{días}}(\%)$, con el que sólo se obtuvo una, la de la edad de 90 días, lógicamente.

Por lo que de acuerdo con ello, únicamente a edad(es) muy avanzada(s) de estas probetas L-A, se habrá podido desarrollar la mayor parte de toda la actividad puzolánica de cada fracción de puzolana *silícica* que contienen. De aquí que a partir de dicha edad tardía pudiese producirse por 1ª vez, lógicamente, la justificativa coincidencia clasificatoria buscada y deseada. Y hasta esa edad, la mayor parte de las clasificaciones deberán haber sido las contrarias u opuestas. Y el resto, serán clasificaciones-transición entre ambas anteriores: la coincidente con la de su contenido de SiO_2^- y las tres contrarias u opuestas a ella.

- γ. The concurrence of classification **A.1^a**, obtained on the grounds of L.O.I., with classification **B.2.1^a**, based on the $\Delta\emptyset_{7\text{d}}$ of the L-A patties, must be regarded to be merely coincidental.

*The behaviour of the pozzolanic additions described in α can be attributed, in a nutshell, to the very different handling, treatment and operational procedure of the cement tested with the L-A method. Indeed, achieving "partial hydration" prior to the gypsum attack on the L-A patties calls for grinding to the same extreme fineness for all three, mixing with water at a w/c ratio of 0.5, storing the resulting paste in a moist closet for 24 hours, subsequently crushing it to the size of bread crumbs, placing the granular material in water for 14 days, drying it to a constant weight in a kiln at 40 °C for 7days, and lastly proceeding as described in paragraph 7, item **3.4** above. As a result, little benefit would be drawn from the protective action against sulfates deriving from the pozzolanic activity developed by the SiO_2^- , in particular, the activity developed during the first two days (26, 27) and perhaps up to the seventh. This is the activity that contributes most to sulfate protection, despite the fact that silicic (or any other type of) pozzolans do not develop their full pozzolanic activity at such early ages, but rather at 28 or 90 days, or perhaps even later (48). With the ASTM C 452-68 test, however, the benefits of sulfate protection would be observed from the time the specimens were moulded through the end of the trial (and in real works, for longer, naturally). Protection would necessarily have been greater in these than in the L-A specimens, in light of the larger number of concurrent classifications obtained with $\Delta L_{x\text{d}}(\%)$ than with $\Delta\emptyset_{x\text{d}}(\%)$, for which only one, the 90-day classification, concurred.*

This indicates that these L-A specimens would not have developed most of the pozzolanic activity of each silicic pozzolan until a very late age. Consequently, the classifications would only concur from that late age onward. Up until that time, most of the classifications would be contradictory. The others would be intermediate between the two extremes: concurrent with the classification by SiO_2^- content from highest to lowest or vice-versa.

Y una prueba más del desaprovechamiento de los beneficios protectores derivados del efecto anti-ataque sulfático mencionado, durante los prolegómenos de este ensayo L-A, sería que a igualdad de clasificación obtenida mediante cada método de ensayo, el ASTM C 452-68 y el L-A, la ubicación del propio cemento P2 fue muy diferente también. Pues mientras en el caso del método ASTM C452-68 se ubicó casi siempre en la posición más extrema de la derecha, en el caso del método L-A se tuvo que ubicar, lógicamente y por contra, en el de la izquierda.

No obstante, tampoco se debe olvidar desde la perspectiva del porcentaje de reemplazo utilizado, que todos estos comportamientos clasificatorios un tanto diferentes en principio, obtenidos de las puzolanas comparadas en este estudio (junto con el cemento P2) y ensayadas mediante el método ASTM C 452-68 y el método L-A, y las explicaciones dadas para interpretarlos, se han producido porque el porcentaje de reemplazo ha tenido que ser necesariamente pequeño, un 3% solamente, dado el notable coste económico del HS. Ya que si la cantidad de sustitución hubiera sido mayor pero sin sobrepasar nunca el 10% de sustitución, en el caso del humo de sílice (que es lo que se especifica en las correspondientes normas (29) y reglamentaciones (32, 45)), y el 40%, en el caso de las diatomeas (ambas puzolanas con **carácter** químico *silícico*, como ambas cenizas, C1 y C2), las clasificaciones (**B.2**) habrían sido lógicamente bastante más parecidas o semejantes a las (**B.1**), como así lo ha demostrado R.Talero con las diatomeas y el humo de sílice precisamente (10, 17, 49).

(b) De la catalogación sulfática de los cementos P2, P2/HS, P2/C1 y P2/C2 97/03:

1. Mediante el método ASTM C 452-68: A la vista de los resultados experimentales obtenidos (Tabla 5), el cemento de referencia P2 se pudo calificar en principio, de "elevada" resistencia sulfática, RS, puesto que ΔL_{14d} (%) de su probetas, 0,033% fue menor que 0,040% (43), pero paradójicamente, tuvo que ser calificado también de "moderada" RS, ya que el ΔL_{28d} (%) de estas mismas probetas, resultó ser por contra 0,055%, es decir, mayor que 0,054% (esta última especificación fue establecida en principio para los cementos Portland puros (38)), y menor que la especificación 0,073%, establecida también por R. Talero mediante las investigaciones objeto de su Tesis Doctoral (10, 42). Por lo que el discernimiento de esta dicotomía se habría de resolver necesariamente, teniendo que optar por el lado de la seguridad, es decir, por la especificación de la edad de 28 días, y no por la de la edad de 14 días. Puesto que como se ha dicho antes, la característica "cemento Portland ordinario", de la fracción del cemento Portland matriz de dicho cemento P2, se ha visto reforzada por la estimulación de su hidratación por vía *directa* y *no directa* (41) que debió provocarle su fracción de filler calizo con la que se mezcló en fábrica.

The difference in the position of cement P2 in the ASTM C 452-68 and L-A trials, age by age, constitutes further proof that the benefits of anti-sulfate protection were apparently lost during the preliminaries of the L-A trial. While in the ASTM C-452-68 method it was nearly always positioned on the extreme right, under the L-A procedure it appeared on the extreme left.

*Nonetheless, the replacement ratio used is another aspect to bear in mind in this regard. All these initial differences in the classifications obtained for the pozzolans compared here (and to cement P2) on the grounds of the results of the two test methods, and the explanations and interpretations, are the result of the small replacement ratio (3%) that necessarily had to be used, given the high cost of HS. If the ratio had been higher, but never over 10% for silica fume (which is the amount specified in the standards (29) and regulations (32, 45)) or 40% for diatoms (both of which are silicic pozzolans in chemical character, as are the two ashes, C1 and C2), the **B.2** and **B.1** classifications would logically have been much more similar, as R. Talero has showed with diatoms and silica fume (10, 17, 49).*

(b) Classification of cements P2, and 97/03 blends of P2/HS, P2/C1 and P2/C2 based on sulfate resistance

1. Using the ASTM C 452-68 method: further to the experimental findings (Table 5), P2 was initially classified as a "high" sulfate resistance cement, for the ΔL_{14d} of its specimens, at 0.033%, was under the 0.040% threshold (43). Paradoxically, however, it also had to be classified as "moderately" sulfate resistant, since the ΔL_{28d} of these same specimens, at 0.055%, was higher than 0.054% (initially established for pure Portland cements (38)) but lower than the 0.073% ceiling described by R. Talero for the latter category based on research conducted for his PhD thesis (10, 42). This apparent contradiction would necessarily have to be resolved on the side of safety, i.e., the 28-day rather than the 14-day figure. This decision is further backed by the fact that the hydration of the OPC fraction of cement P2 was reinforced directly and non-directly (41) by the limestone filler added at the cement plant.

Por el contrario, los cementos de mezcla P2/"Z" (97/03), preparados añadiéndole en el laboratorio por separado las tres adiciones puzolánicas C1, C2 y HS, se pudieron calificar como de "elevada" RS, dado que sus respectivos valores de ΔL_{28d} (%) resultaron ser $\leq 0,054\%$, debido al carácter químico marcadamente silícico (10, 17, 18, 22-24) de las tres. No obstante, el de mayor RS de todos ellos fue lógicamente una vez más, el que contenía el HS, seguido por el que contenía la ceniza C1 y la ceniza C2, respectivamente. Habiendo sido la razón su mayor contenido de SiO_2^{v-} en estado vítreo y su mayor SEB, y en definitiva, su mayor y más rápida actividad puzolánica que desarrolló (17, 26, 27) desde el inicio del ensayo, y por tanto, debido en definitiva, a su mayor carácter químico silícico. De aquí que su contenido de SiO_2^{v-} fuera mayor que el de la C1, y el de ésta a su vez, tuviera que ser necesariamente mayor que el de la C2, como así ha sido el caso, véase la Tabla 2. Y la razón del mejor comportamiento mostrado por el cemento de mezcla preparado con la ceniza C1 respecto de la C2, habría que buscarla también en el mayor estado vítreo de su sílice, de acuerdo con los resultados de FTIR, y a pesar de que su contenido de SiO_2 (%) total fuera menor que el de la C2 (Tabla 2). Este comportamiento frente al ataque de los sulfatos, provocado mediante este método de ensayo ASTM C 452-68, era una prueba más de que su respectivo contenido de SiO_2^{v-} (%) había sido el componente químico determinante de su comportamiento en dicho medio agresivo, y con él, el de su cemento de mezcla. No obstante y a pesar de ello, su inadecuado por elevado contenido de P.F. (que de entrada, es un parámetro químico más determinante todavía), le invalida la posibilidad de su utilización para incorporársela a los cementos Portland, y/o a sus productos derivados, hormigones, morteros y pastas. En definitiva, que a pesar del menor contenido total de SiO_2 (%) de la ceniza C1, únicamente su mayor estado vítreo podría justificar su mayor actividad puzolánica y su mejor comportamiento frente al ataque de los sulfatos, que la C2; mientras que su peor comportamiento en el ensayo de EU y en su caracterización mecánico-resistente lo justificaría precisamente su mayor valor de P.F., por su probable mayor contenido de residuos carbonosos de origen orgánico que la impurificaban.

2. Mediante el método L-A (40): A la vista de los resultados experimentales obtenidos (Tabla 5), los cuatro cementos ensayados tuvieron que ser calificados de baja o "escasa" RS. Puesto que el valor del $\Delta \emptyset_{28d}$ (%) de sus probetas ("tortas", en el caso del método L-A) fue siempre mayor que el límite máximo especificado por R. Talero (10, 12, 14, 42, 49) para los cementos de "moderada RS" (1,25% para los de "elevada RS" (10, 12, 14, 42, 49)).

Comentarios sobre la catalogación sulfática de los cementos. A tenor de las muy dispares catalogaciones

By contrast, the P2 blended cements (97/03), prepared in the laboratory by adding each pozzolan (C1, C2 and HS) separately, were classified as "highly" sulfate resistant, for their respective ΔL_{28d} values were $\leq 0.054\%$, due to their clearly silicic chemical character (10, 17, 18, 22-24). In any event, the highest sulfate resistance was found, logically, for the HS blend, followed by the cements containing C1 and C2, in that order. The explanation can be found in its higher vitreous SiO_2^{v-} content and greater fineness, i.e., its greater and speedier pozzolanic activity (17, 26, 27) from the outset due, in short, to its more silicic chemical character. Hence, its SiO_2^{v-} was greater than in C1, which was in turn greater than in C2 (see Table 2). The C1-containing cement performed better than the C2 blend thanks to the vitreous state of its silica, as the FTIR findings showed, despite its lower total SiO_2 (%) content than in C2 (Table 2). The anti-sulfate performance evinced in trial ASTM C 452-68 afforded further proof that the SiO_2^{v-} (%) content determined its own and its blended cement's performance in that aggressive medium. Nonetheless, the overly high L.O.I. (which is an even greater chemical determinant) in C1 made it unsuitable for inclusion in Portland cement or its concretes, mortars or pastes. To sum up, given the lower total SiO_2 (%) content in ash C1, only its more vitreous condition would explain its higher pozzolanicity and sulfate resistance than in C2, whereas its poorer performance in the UPE and mechanical strength trials would be explained by its higher L.O.I., a result of its probably higher organic carbon content (=impurities).

2. Using the L-A method (40): further to the experimental findings (Table 5), the four cements tested were classified as scantily sulfate-resistant, for the $\Delta \emptyset_{28d}$ (%) value of the specimens ("patties" in this test) was consistently higher than the ceiling specified by R. Talero (10, 12, 14, 42, 49) for "moderately" sulfate-resistant cements (1.25% for "high sulfate resistance" (10, 12, 14, 42, 49)).

Comments on the cement classification by sulfate resistance. The significant differences observed

obtenidas de los cementos ensayados mediante estos dos métodos acelerados, se ha de comentar lo siguiente:

Contrasta bastante la homogeneidad que obtuvieron Talero (10-17, 42, 49) y Jaspers (50, 51), mediante los métodos acelerados de ensayo ASTM C 452-68 y L-A, en la catalogación sulfática de cementos Portland puros y con adiciones puzolánicas (con carácter químico *silícico*, *aluminico* y mezcla aleatoria de ambos caracteres químicos extremos, utilizadas todas ellas en proporciones de reemplazo del 20% al 40%, y el HS, incluso en proporciones del 5%, 10% y 15%), con la disparidad obtenida ahora de estos otros cementos, ensayados también mediante ambos métodos de ensayo (y muy en especial, la del propio cemento P2, cuya adición como se recordará es *filler calizo*, en una cantidad en torno al 21%, aunque de este cemento se hablará con más detalle más adelante). Pues mientras que con el método ASTM C 452-68, los tres cementos de mezcla pudieron calificarse de "elevada RS", y su cemento matriz P2 casi también (ya que por 0,001% tan sólo, tuvo que ser catalogado finalmente de "moderada RS"), con el método L-A, la catalogación de todos ellos fue aun peor: "baja" o "escasa RS". Por lo que todo apunta a que la causa ha debido ser algo también común, presente en todos ellos, en cantidad significativa y que no posee carácter puzolánico alguno a corto, medio ni largo plazo: el referido *filler calizo*. Puesto que su otro contenido también común de adición puzolánica, la C1, la C2 y el HS, en sus cementos de mezcla, el cual era del 3% tan sólo, no ha debido ser lo suficientemente significativo por pequeño, para poder promover efecto "anti-ataque sulfático" suficiente con el que haber podido contrarrestar en este otro ensayo L-A, el efecto contrario o "pro-ataque sulfático" que parece haberles provocado a la par a todos ellos, su otro contenido también común de *filler calizo*, 19,8%, de los tres, e incluso, al propio cemento P2, sólo que su contenido en exclusiva de *filler calizo* era del 20,4%.

Pero volviendo de nuevo ahora como decíamos, al propio cemento matriz P2, ha llamado poderosamente la atención también, que su catalogación obtenida a la edad de 14 días, mediante el ensayo ASTM C 452-68 únicamente, "elevada RS", no la hubiera mantenido a la edad de 28 días, ya que para entonces fue de "moderada RS", a pesar de que su referido contenido de *filler calizo* le habrá debido resaltar su característica "Portland" precisamente, mientras que los referidos cementos Portland que ensayó por igual R. Talero, sí la mantuvieron (10-17, 42, 49). No sólo cuando la catalogación la obtuvo mediante ambos métodos, sino también cuando la obtuvo mediante un solo método, es decir, que el cemento Portland que a la edad de 14 días fue catalogado de "elevada" o "moderada" o "baja, escasa o nula" RS, a la de 28 días fue catalogado igual. Por lo que todo apunta a que el motivo de esta otra disparidad catalogadora

between the results for the two accelerated methods are discussed below.

Such differences (particularly for P2, containing around 21% limestone filler as an addition, discussed separately below) contrast with the uniformity reported by Talero (10-17, 42, 49) and Jaspers (50, 51) for the sulfate resistance-based classification of pure and pozzolan-blended cements (silicic, aluminic and random blends of the these two extreme chemical characters, with replacement ratios of from 20 to 40%, and HS at ratios of 5, 10 and 15%) using the two tests. Whereas with the ASTM C 452-68 method the three blended cements were classified as "highly sulfate-resistant", and the reference P2 as nearly so (finally classified as "moderately" sulfate-resistant for exceeding the ceiling by a mere 0.001%), with the L-A method they were all classified as "scantly" sulfate-resistant. The inference is that the cause must have been some characteristic common to all, present in sufficiently significant quantities and lacking any short-, medium- or long-term pozzolanicity whatsoever: i.e., the limestone filler. The other likewise common constituent, the pozzolanic addition in the blended cements (C1, C2 or HS), had a replacement ratio of a mere 3% that would have been too small to induce anti-sulfate protection powerful enough to reverse the "pro-sulfate attack" effect observed in the L-A test in all the materials. Consequently, the explanation must be sought in the other common constituent, the limestone filler, which accounted for 19.8% of the blends and 20.4% of cement P2.

To return to reference cement P2, its failure to maintain its 14-day ASTM C 452-68 classification as "highly sulfate-resistant" in the 28-day analysis, despite the reinforcement of its "Portland" nature by its limestone filler, is striking. In stark contrast, the Portland cements studied by R. Talero were found to remain highly sulfate-resistant through the latter age (10-17, 42, 49). In other words, even when the classification was based on the same test, this cement could not be classified with the same sulfate resistance at 14 and at 28 days. The evidence appears to indicate that the reason for this .

del cemento P2, parece ser una vez más fruto de su fracción de filler calizo que lo constituye. Puesto que cuando se ensayó mediante el ensayo L-A, es decir, con mayor cantidad de yeso todavía, su catalogación fue aun peor, "baja o escasa RS".

Finalmente, otra de las posibles razones sería además, la notable diferencia operativa de cada método para preparar sus probetas ("tortas", en el caso del método L-A). Puesto que como se recordará, en el primero de ellos, el ASTM C 452-68, se ensaya el cemento sin manipulación previa hidratante alguna. No ocurre en cambio lo mismo con el segundo, el L-A, puesto que en este otro método, al tener que desmenuzar y triturar en seco y en húmedo (bajo agua) la pasta cementante hidratada de cada cemento de mezcla o no, para finalmente y una vez seca, mezclarla con yeso, se deben de perturbar, e incluso interrumpir, las reacciones puzolánicas y sus referidos efectos beneficiosos o "anti-ataque sulfático", que estuvieran en curso o acabadas, los cuales lógicamente, se deberán ver bastante más menoscabados con porcentajes pequeños de reemplazo, 3%, que con porcentajes elevados, 10% e incluso 15% ó 20%, de acuerdo con el contenido de C₃A (%) del clinker Portland matriz. Puesto que cuando se ensayaron cantidades de reemplazo mayores de adición puzolánica *silícica* (en un rango desde el 5% al 40% en masa del total del cemento de mezcla), con el mismo HS y el mismo Portland de referencia P1, se obtuvo un aumento significativo de la muy escasa RS de este último, a partir del 15% en adelante de reemplazo de HS (17), mientras que en el caso de las diatomeas, se obtuvo a partir del 20% (10, 49). Lógicamente, cuando se utilizó otro CPO con un contenido de C₃A menor, tal aumento con dicho 20% se convirtió incluso, en impedimento total (10). Lo que permitió haber podido poner de manifiesto que cuando se utiliza humo de sílice para preparar hormigones, de alta o muy alta resistencia, los mismos no serán también automáticamente, de "elevada" RS. Ya que para cada objetivo y de acuerdo con el contenido de C₃A del cemento Portland (CP) que se utilice, se podrá llegar a necesitar una cantidad óptima diferente de humo de sílice. Y si el hormigón no es de alta resistencia, también. Lógicamente, en el caso del filler calizo no cabe tener en cuenta nada de lo que se acaba de decir acerca de las puzolanas *silícicas*, al ser una adición mineral cristalina que no posee por tanto, actividad puzolánica alguna. Únicamente que al encontrarse desde el principio del ensayo, más y mejor "encapsulado" por la fracción hidráulica del CP con el que se ha mezclado (caso del método ASTM C 452-68), su comportamiento referido en el apartado 4.3.2 se verá menoscabado, con el beneficio correspondiente para el tema que nos ocupa: que la catalogación del cemento P2 mediante este ensayo haya sido de "elevada RS", a la edad de 14 días, y de "moderada RS", a la edad de 28 días. En cambio, en el caso del método L-A no se logró

Uneven behaviour in cement P2 may also be attributed to its limestone filler, for when it was tested with the L-A method, i.e., with even more gypsum, its classification was even lower, "scantly sulfate-resistant".

Finally, another possible reason would be the substantial differences in specimen preparation in the two tests (made into "patties" in the L-A procedure). While with the ASTM C 452-68 method entails no prior hydration handling, the L-A procedure involves crushing the hydrated cement paste, first dry and then under water, and after re-drying, mixing it with gypsum. All of these operations must disturb or even interrupt the pozzolanic reactions and the sulfate resistance they afford. Moreover, such reactions would logically be much more severely affected at small (3%) than at high (10, 15 or 20%) replacement ratios, depending on the C₃A (%) content of the Portland clinker. When higher replacement ratios of silicic pozzolan additions were used (ranging from 5 to 40% wt of the entire cement blend) with the same HS and the same control cement, P1, the scant sulfate resistance of the latter rose significantly with HS replacement ratios of 15% or higher (17) and with diatoms at ratios of 20% or higher (10, 49). When an OPC with a lower C₃A content was used, total resistance was recorded for a ratio of 20% (10). This showed that when silica fume is included in high or very high sulfate-resistant concretes, they may not automatically maintain their high sulfate resistance, for depending on the intended purpose and the C₃A content of the Portland cement used, the optimal amount of silica fume may vary. This is also true when the concrete is not highly sulfate-resistant. Logically, none of the foregoing about silicic pozzolans is relevant to limestone filler, which as a crystalline mineral has no pozzolanic activity whatsoever. Only when it is "encapsulated" from the outset of the test by the PC fraction (as in the ASTM C 452-68 procedure) was the behaviour described in item 4.3.2 adversely affected, to the benefit of sulfate resistance, which was "highly sulfate-resistant" after 14 days and "moderately" so after 28.

“encapsularlo” por igual, dada su muy diferente operatividad, por cuyo motivo la catalogación que se obtuvo mediante este otro método fue la peor de todas: “baja o escasa RS”, aunque lógicamente y por razones de seguridad, ha de ser considerada como la más fidedigna de las tres. Esta última catalogación que se le tuvo que adscribir, coincide además:

- por un lado, con la que Calleja y Aguanell (52) tuvieron que darle finalmente también a hormigones (con 300 kg de cemento por m^3 , grava 1.210 kg/m^3 , arena 510 kg/m^3 y relación a/c = 0,4), fabricados con árido calizo de machaqueo (del utilizado habitualmente en muchas regiones de España para fabricar hormigones y morteros) y cemento Portland resistente a los sulfatos (P-350-Y (31) \approx CEM I 42,5N SR (32) \approx CEM I 42,5N SR3 (53) por poseer un contenido de C_3A del $\approx 2\% \leq 3\%$ (53)), cuyas probetas prismáticas no resistieron el ataque sulfático a escala real al que fueron sometidas¹, tras su fabricación, vibrado, curado en cámara húmeda durante 28 días y posterior colocación en dicho terreno selenitoso (hincadas unos $\approx 3/4$ de su longitud), mientras que las de sus correspondientes hormigones “hermanos” fabricados con árido silíceo de canto rodado, sí lo han resistido y continuarán resistiéndolo porque su fundamento físico-químico es el contrario al del árido calizo. Puesto que su textura íntima ni es granulada ni tampoco su carácter químico es *básico* sino *ácido*, con las referidas consecuencias beneficiosas al caso para el tema que nos ocupa: la justificada (54) mayor durabilidad, a igualdad de todo lo demás, de sus referidos hormigones “hermanos” mencionados en dicho medio agresivo y en cualquier otro que no tenga por agente causante un ácido (ácidos minerales, orgánicos, CO_2 disuelto en agua que sea disolvente de la cal, etc.), que sería al contrario lógicamente, y
- por otro, con la que acaban de obtener recientemente K. Tosum y cols. (55), mediante un trabajo con morteros de dos clinker Portland, I y III, con diferente relación de contenidos de C_3S y C_2S , 65,07% y 12,39%, 67,47% y 11,27%, respectivamente (y consecuentemente, de C_3A 65,07% y 12,39%, y C_4AF , 67,47% y 11,27%, respectivamente), a los que se les incorporó filler calizo en proporciones de sustitución del 5%, 10%, 20% y 40% en peso y una cantidad adecuada de piedra de yeso natural molida como regulador de su fraguado. Los morteros fabricados finalmente por los autores, con todos esos cementos

Under the L-A method, however, it could not be so “encapsulated”, due to the preparation involved. The result was the poorest classification: “scantly sulfate-resistant”, which for reasons of safety, however, must be regarded to the most reliable classification. It is consistent, moreover, with:

- the classification reported by Calleja and Aguanell (52) for concretes (with 300 kg of cement per m^3 , 1210 kg/m^3 of gravel, 510 kg/m^3 of sand and a w/c ratio of 0.4) prepared with crushed limestone aggregate (commonly used in many regions of Spain to make mortar and concrete) and sulfate-resistant Portland cement (P-350-Y (31) \approx CEM I 42.5N SR (32) \approx CEM I 42.5N SR3 (53) for its C_3A content of $\approx 2\% \leq 3\%$ (53)). The prismatic specimens made from this concrete failed to resist a full-scale sulfate attack to which they were subjected¹ after manufacture, vibration, 28-day moist closet curing and subsequent burial (to $\approx 3/4$ of their total length) in gypsum-bearing terrain. Specimens prepared from similar concretes made with smooth siliceous aggregate did prove to be sulfate-resistant, however, because of the differences between the physical-chemical compositions compared of siliceous and limestone aggregate. The former neither has a granulated texture nor is basic but rather acidic. Both characteristics contribute to the (54) greater durability, all else being equal, of siliceous aggregate concretes in an aggressive sulfate or any other non-acidic medium (i.e., excluding mineral or organic acids, aqueous solutions of CO_2 able to dissolve lime and so on), and
- the findings recently reported by K. Tosum et al. (55) in a study on Portland clinkers I and III with C_3S and C_2S contents of 65.07, 12.39% and 67.47, 11.27%, respectively (and consequently C_3A contents of 65.07 and 12.39% and C_4AF contents of 67.47 and 11.27%, respectively). Limestone filler was added to these clinkers at replacement ratios of 5, 10, 20 and 40% wt, along with suitable amounts of ground natural gypsum as a setting regulator. The mortars prepared from the above components were European standard EN 197-compliant, although the slump test was conducted as per standard ASTM C 230 (56). Fifty-mm cubic and

¹ En terreno yesífero con abundante yeso “espejuelo” a la vista, y cubiertas total o parcialmente, según la época del año salvo en las estivales que se quedaba seco, por aguas naturales conteniendo sulfato de calcio y de magnesio en disolución, a elevadas concentraciones —la de este último, de 4 g/l = 4.000 ppm—.

¹ In gypsum-laden terrain with visible selenite deposits, dry or wholly or partially submerged in water (depending on the season) containing high concentrations of dissolved calcium and magnesium sulfate, up to 4 g/l = 4000 ppm of the latter.

puros y sus correspondientes mezclas con filler calizo, fueron los de la norma EN 197, excepto que la determinación de su escurrimiento se realizó según la norma ASTM C 230 (56); habiendo fabricado finalmente con todos ellos probetas cúbicas de 50 mm y prismáticas de 25 x 25 x 285 mm, las cuales una vez fabricadas y aún en sus moldes fueron conservadas en C.H., durante 24 h, transcurridas las cuales se desmoldaron, numeraron y se sumergieron para su curado, en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante 2 meses. Transcurridos los cuales, una cantidad de ellas, se sumergió en agua destilada a temperatura de 20 ± 2 °C, (este lote serían las de referencia), otro lote "hermano" en disolución acuosa de Na_2SO_4 (200 g/l) a 20 ± 2 °C, otro lote "hermano" en la misma disolución acuosa de sulfatos anterior sólo que a 5 ± 1 °C, y el última lote "hermano", en disolución acuosa de MgSO_4 (200g/l) a 5 ± 1 °C. Y todas las conclusiones que obtuvieron fueron tan negativas como las obtenidas en este trabajo, y las que obtuvieran Calleja y Aguanell (52). Hasta tal punto, que los autores no tuvieron por menos de escribir lo siguiente en el último párrafo de las mismas: *La sustitución de filler calizo propagó la velocidad de deterioración de las probetas por el ataque sulfático utilizado, debido a la relativamente baja resistencia mecánica y elevadas propiedades de adsorción de agua por capilaridad de dicho filler. Por esta razón, resulta necesario indicar que para estructuras que van a estar ubicadas en un entorno en el que se van a ver sometidas a un severo ataque sulfático, el porcentaje de reemplazo de clinker portland por filler calizo debería ser restringido al 10% por peso.*

Éste y no otro es en general y a igualdad de todo lo demás, el papel que desempeña cada tipo de árido mencionado, en la durabilidad del hormigón (57).

5. CONCLUSIONES

Sobre la base de los resultados experimentales obtenidos, su análisis, estudio, discusión e interpretación, las principales conclusiones que se han alcanzado en esta investigación, han sido las siguientes:

1. Las dos cenizas, C1 y C2, estudiadas y comparadas en esta investigación, pueden ser consideradas adiciones puzolánicas con un marcado carácter químico silíceo (10) cierto, siendo no obstante el de la ceniza C1 claramente mayor y más cercano al del humo de sílice español, HS, utilizado como referencia en esta investigación. Por este motivo, la ceniza C1 podría considerarse en principio como "microsílice" y utilizarse por ello, para fabricar también hormigones y morteros especiales o de elevadas prestaciones, si

25 x 25 x 285-mm prismatic specimens were stored in moulds in CH for 24 h and then de-moulded, numbered and immersed in a saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution for 2 months. The controls were subsequently immersed in distilled water at 20 ± 2 °C while the test specimens were immersed in an aqueous solution of Na_2SO_4 (200 g/l) at either 20 ± 2 °C or 5 ± 1 °C, or in an aqueous solution of MgSO_4 (200 g/l) at $T = 5 \pm 1$ °C. All the conclusions were as negative as reported hereunder and by Calleja and Aguanell (52). In the authors' own words: Due to its relatively low mechanical strength and high capillary adsorption, the limestone filler raised the speed of sulfate-induced specimen deterioration. For this reason, in structures to be exposed to aggressive sulfate environments, the amount of limestone filler must be limited to 10% wt.

This is precisely the effect of each type of aggregate on concrete durability (57).

5. CONCLUSIONS

The chief conclusions drawn from the above experimental findings are:

1. *The two ashes studied, C1 and C2, can be regarded to be silicic pozzolanic additions (10), although C1 was clearly much more silicic and closer in that respect to the Spanish HS used as a control. Ash C1 could therefore be initially regarded to be a "microsilica" and used to make special or high performance concretes and mortars. It was found to be unsuitable, however, because of its high L.O.I., 16.01%, despite its good performance in all the analyses and tests that depended primarily on its*

no fuera porque su elevada P.F., 16,01%, la menoscaba tanto, y a pesar de que su comportamiento ha sido

- bueno, en todos aquellos análisis y ensayos cuyos resultados dependieron principalmente de su contenido de sílice reactiva, SiO_2^- —ensayo de puzolanicidad, según Frattini y en el de RS—, o a lo sumo se podría considerar sólo
- aceptable, en aquellos otros, cuyos resultados estuvieron muy influenciados por su elevado contenido de P.F. —ensayo de EU y de RMF y RMC—, a los que fuera sometida, por cuyo motivo ha de ser rechazada para dicho fin, e incluso, para poder fabricar hormigones y morteros tradicionales de cemento.

2. La ceniza C2 por contra, no, aunque en todo caso podría ser utilizada para fabricar estos últimos solamente, es decir, hormigones y morteros tradicionales. Puesto que a su menor contenido de sílice reactiva, SiO_2^- , se le une el hecho de que su contenido de P.F., 6,08%, es mayor que 5% (29, 45), aunque por poco. De aquí que posea alguna posibilidad de utilización para fabricar los hormigones y morteros tradicionales mencionados, e incluso quizás los especiales, pero siempre y cuando el control a la par de dicho parámetro químico y el de su actividad puzolánica, sean muy rigurosos.
3. La razón del dispar comportamiento de ambas cenizas en dichos análisis y ensayos ha sido en definitiva, que el grado de incineración de la C1 fue menor que el de la C2. Lo que le provocó poder tener una mayor fracción de sílice reactiva, SiO_2^- , en estado vítreo, y un mayor contenido de restos carbonosos o inquemados de origen orgánico principalmente, que la C2, la cual debió sufrir por el contrario, un grado de incineración mayor, con las desventajas para la misma en dicho parámetro químico, y en definitiva, en el tema objeto de esta investigación.
4. Lógicamente, el HS sí puede ser utilizado con total garantía, puesto que satisfizo todas las especificaciones químicas, físicas, mecánicas y sulfáticas que le son propias para dicho fin, es decir, fabricar hormigones y morteros especiales, de alta o muy alta resistencia, así como también, de “moderada” o “elevada” RS, si bien, la consecución de dos o más objetivos mencionados a un mismo tiempo, mediante una sola cantidad óptima, resultará difícil, puesto que todos y cada uno de ellos dependen poderosamente del contenido de C_3A del clinker Portland al que se le incorpore (10, 17, 49).
5. A tenor de los resultados experimentales obtenidos del ataque por los sulfatos en esta investigación, con

reactive silica content: Frattini pozzolanicity and sulfate resistance tests. It could be considered to be only acceptable at best, however, in tests whose results were highly influenced by its L.O.I.: the UPE test and the compressive and bending strength tests.

2. Ash C2, by contrast, could not be so regarded, although it could be used to manufacture traditional concretes and mortars. This is because of both its reactive silica, SiO_2^- , content and its L.O.I., which at 6.08% was higher than the 5% cut-off (29, 45), albeit only slightly. Hence it is suitable for traditional and perhaps even for special concretes and mortars, providing in the latter case the above chemical parameter and its pozzolanic activity are strictly controlled.
3. The reason for the difference in the performance of the two ashes was the lower degree of incineration in C1 than C2 and its concomitant higher vitreous SiO_2^- , fraction and higher amount of primarily organic carbon or unburnt residue. C2, in turn, underwent greater incineration, to its disadvantage in terms of reactive silica content and of the issue explored here.
4. The HS was naturally found to be wholly suitable for use, inasmuch as it met all the chemical, physical, mechanical and sulfate-resistance requirements for the manufacture of high or very high performance as well as highly or moderately sulfate-resistant concretes and mortars. Nonetheless, two or more objectives would be difficult to achieve with a single optimal dose, for they all depend on the C_3A content of the Portland clinker used (10, 17, 49).
5. In light of the sulfate resistance findings, when the replacement ratios of presumably silicic pozzolanic

porcentajes de reemplazo pequeños de adiciones puzolánicas cuyo carácter químico se presume que sea *silíceo*, parece que el método acelerado de ensayo ASTM C 452-68 es más adecuado que el L-A para su caracterización sulfática. En cambio, con porcentajes mayores de reemplazo es al contrario lógicamente, como así lo ha demostrado y ratificado R. Talero (10, 17, 49).

6. RECOMENDACIONES

1. Sea cual fuere el objetivo de la Conclusión 4 que se pretenda conseguir con el hormigón o mortero de alta resistencia o alto desempeño que se diseñe finalmente para conseguirlo, se recomienda muy encarecidamente tener en cuenta además, el calor de hidratación que la cantidad óptima correspondiente determinada de HS, o microsilíce en su caso, le puede llegar a provocar al cemento Portland ordinario, CPO, que se haya seleccionado. Ya que la microsilíce, en general, y el HS, en particular, le pueden llegar a provocar una estimulación de su hidratación de tal magnitud, y tanto por vía *directa* y *no directa* (41) cuanto más por vía *indirecta* (26, 27, 47), que el resultado final resulta equiparable al de un *Efecto Sinérgico Calorífico*, el cual le provocará fisuraciones y microfisuraciones por retracción térmica, por secado, hidráulica, etc., cuyos efectos son muy nocivos para la integridad, compacidad y durabilidad del material. Por lo que en tal caso, es muy recomendable también, utilizar un cemento Portland resistente a los sulfatos, y lógicamente, de tipología mecánico-resistente elevada, cuyo contenido de aluminato tricálcico, C_3A , sea bajo, escaso y mejor aún nulo. Puesto que estos tipos tan específicos de cementos Portland no sufren tanto los referidos efectos estimuladores de su hidratación, y tanto menos los sufren cuanto menor sea su contenido de C_3A , como sí lo sufren por el contrario los CPO, al ser la velocidad de hidratación del silicato tricálcico, C_3S , sensiblemente menor que la del C_3A (26, 27).

2. A tenor de las muy dispares catalogaciones obtenidas del cemento P2 en esta investigación, mediante los dos métodos de ensayo acelerado con los que se ha ensayado, pero en especial con el método L-A, y la obtenida otrora por Calleja y Aguanell (52), según la cual, los hormigones de cemento Portland resistentes a los sulfatos que fabricaron con árido íntegramente calizo tampoco resisten dicho ataque agresivo, en cambio, los correspondientes hormigones fabricados con árido silíceo, sí resisten y continuarán resistiéndolo, surgen dudas razonables de que algún cemento con filler calizo posea la capacidad potencial de poder resistir el ataque de los sulfatos, ni aún cuando su cemento Portland matriz sea de "elevada" resistencia a dicho ataque agresivo.

En consecuencia, y como ambas experiencias de ataque por los sulfatos tienen de común la presencia en mayor

additions are small, the ASTM C 452-68 test would appear to be more suitable than the L-A test for determining this property. When higher ratios are used, however, the contrary is true, as shown by R. Talero (10, 17, 49).

6. RECOMMENDATIONS

1. *With respect to Conclusion 4, regardless of the objective sought with the high performance or sulfate resistance concrete or mortar ultimately designed, account should also be taken of the heat of hydration induced by the optimal amount of HS or microsilica, as appropriate, in the OPC. Microsilica in general and HS in particular may stimulate hydration so intensely (both directly / non-directly (41) and indirectly (26, 27, 47)) that the final result is comparable to a calorific synergic effect, which may cause fissuring and micro-fissuring due to thermal, drying or hydraulic shrinkage, with adverse effects on the material's integrity, compactness and durability. In such cases, the use of sulfate-resistant, high strength Portland cement with a low or even nil C_3A content is highly recommendable. Hydration is less likely to be so intensely stimulated in such very specific types of Portland cement, and the likelihood declines with their C_3A content, for the hydration rate is perceptibly lower in tricalcium silicate, C_3S , than in C_3A (26,27).*

2. *The differences in the classification of cement P2 obtained in this study using two separate methods, coupled with the findings reported by Calleja and Aguanell (52) to the effect that concretes made with sulfate-resistant Portland cement and limestone aggregate were unable to resist sulfate attack, while concretes prepared with the same cement and siliceous aggregate were, cast reasonable doubts about the potential of cement with limestone filler to resist sulfate attack, even when the cement base itself is "highly" sulfate-resistant.*

Consequently, since the element shared by the two studies on sulfate attack was the presence of ground

o menor medida de roca caliza más molida (caso del filler) o menos molida (caso del árido de machaqueo, grueso y fino), todo apunta a que este tipo de adición mineral es en realidad la que no dificulta sino que facilita dicho ataque agresivo en cualquiera de sus tamaños de partícula o de grano, respectivamente, lo que la diferencia claramente y para mal, del árido silíceo.

Por lo que a falta de investigaciones más determinantes y concluyentes aún, del comportamiento de los cementos Portland con filler calizo frente al ataque de los sulfatos, se recomienda a los usuarios extremar la prudencia a la hora de su elección para fabricar hormigones y morteros que vayan a estar en contacto con terrenos yesíferos y selenitosos, aún cuando el cemento Portland matriz sea de "elevada" resistencia a dicho ataque agresivo y el árido sea incluso silíceo. Por lo que en estas circunstancias, cualquier método acelerado de ensayo que se diseñe y ponga a punto para caracterizarlos es engañoso, y por consiguiente, no tiene sentido alguno su adopción. Pero más engañoso puede resultar aún, si el método que se adopta para dicho fin es el propio método ASTM C 452-68 y/o el método ASTM C 1012 (58), ya que la aplicabilidad de ambos métodos acelerados de ensayo es extensible a los cementos Portland puros² y a los cementos Portland con adiciones puzolánicas³ y siderúrgicas, respectivamente. Y el filler calizo no se puede considerar adición puzolánica ni siderúrgica bajo ningún concepto. Puesto que a diferencia de las cenizas C1 y C2 y el HS, que sí son puzolánicas,

- no cumplió como debía el ensayo de Frattini a ninguna edad, ni lo cumplirá nunca, precisamente, por su condición de adición mineral cristalina que posee además carácter químico *básico*, entre otras posibles causas, por lo que:

² Aunque R. Talero ha demostrado que este método ASTM C 452-68 puede ser aplicable también a cementos Portland con adiciones puzolánicas hasta una cantidad máxima de reemplazo del 40% (10) (13), sólo que la especificación que se ha de utilizar para catalogarlos es que el $\Delta L_{28\text{días}} \leq 0,054\%$, y no que el $\Delta L_{14\text{días}} \leq 0,040\%$, que es la especificación que se utiliza para los cementos Portland puros. Lógicamente y por razones obvias, este método de ensayo es aplicable también por igual a los cementos Portland con escorias granuladas molidas de alto horno en cualquiera de sus proporciones de reemplazo contempladas por la vigente reglamentación (32).

³ Aunque está siendo muy discutido, puesto que en principio, no trata a todas las adiciones puzolánicas ni siderúrgicas por igual. Ya que mientras las menos activas se han de conservar sus morteros 1:2,75 bajo agua a $23 \pm 1,7^\circ\text{C}$, durante el tiempo necesario hasta que su resistencia mecánica a compresión sea $\geq 20\text{ MPa}$, antes de someterlas al ataque de los sulfatos, las más activas, no. Además, tanto los morteros de las unas como los de las otras, una vez fraguados en sus moldes, se han de conservar también $23 \pm 1/2\text{ h} \pm 30\text{ min.}$, bajo agua a $35 \pm 3^\circ\text{C}$. Lo que no deja de ser en definitiva, una discriminación inaceptable por engañosa en su fundamento, que además, está muy alejada de la realidad, lo que también resulta inadmisibles.

(filler) or crushed (aggregate) limestone, this mineral addition would appear to favour aggressive sulfate attacks regardless of particle size, a characteristic that distinguishes it, adversely, from siliceous aggregate.

In the absence of more conclusive research on the behaviour of limestone filler-bearing Portland cement when exposed to sulfates, users should be particularly prudent when choosing such cements to make concretes and mortars for structures that will be in contact with terrains containing gypsum, even when the Portland cement itself is "highly" sulfate-resistant and the aggregate is siliceous. Under these conditions, any accelerated test designed and developed to characterize cement is misleading and its adoption useless. But the ASTM C 452-68 or the ASTM C 1012 (58) procedures are particularly misleading, for such accelerated tests are respectively applicable to pure Portland cements² and Portland cements containing pozzolanic or blast furnace slag additions³. And limestone filler cannot be regarded to be a pozzolan or slag under any circumstances. Unlike ashes C1 and C2 and HS, which are pozzolanic:

- *It failed to meet the Frattini test requirements at any age, for it is a crystalline mineral with a basic pH and therefore:*

² R. Talero has proved that the ASTM C 452-68 procedure may be applied as well to Portland cements with pozzolanic additions up to replacement ratios of 40 % (10, 13), except that the criterion for their classification should be $\Delta L_{28\text{d}} \leq 0.054\%$ rather than the $\Delta L_{14\text{d}} \leq 0.40\%$ applied for pure Portland cements. For obvious reasons, the method is likewise applicable to Portland cements with ground granulated blast furnace slag at any of the replacement ratios set out in the existing regulations (32).

³ This standard has been called into question, for not all pozzolanic and slag additions are treated equally. While in the least active 1:2.75 mortars must be stored under water at $23 \pm 1.7^\circ\text{C}$ until they reach a mechanical strength of $\geq 20\text{ MPa}$ before being exposed to sulfate attack, no such requirement is in place for the most active. Moreover, both types of mortar, after setting in their moulds, must be stored under water for $23 \pm 1/2\text{ hours} \pm 30\text{ min.}$ This constitutes unacceptable and essentially misleading discrimination, in addition to an inadmissible departure from reality.

- tampoco logró por sí solo, proporcionarle mayor resistencia al ataque de los sulfatos (en el mejor de los casos, con el método ASTM C 452-68), a su fracción CPO a la que se le había incorporado en fábrica, que la que le proporcionaron dichas adiciones puzolánicas, y con tan sólo un 3% de reemplazo, y ni mucho menos poseer actividad hidráulica alguna, ya sea solo o mezclado con cemento portland.

Por todo ello, no debe de extrañar nada en absoluto que ni la vigente Instrucción española para la Recepción de Cementos RC-08, en sus Tablas A2.1.1.y Tabla A2.2.1. (32), ni tampoco la norma PrEN 197-1:2007 (53), contemplen alguno(s) de ellos como "resistentes a los sulfatos", y ni tan siquiera, "resistentes al ataque del agua de mar".

Afortunadamente, el resto de ataques químicos agresivos no degradan el hormigón con tanta rapidez como los sulfatos. Lo que ha permitido haberle podido dar siempre a ambos tipos de áridos, silíceos y calizos, la confianza necesaria para fabricar hormigones, sin necesidad de que tampoco quede menoscabado para nada por ello, el referido papel que desempeña cada tipo de árido, frente a cada ataque químico agresivo anterior (54).

- *was unable to alone convey greater sulfate resistance to the OPC (even in the best case scenario, when tested with ASTM C 452-68) than conveyed by the pozzolanic additions with a replacement ratio of only 3% and no hydraulic activity whatsoever, alone or blended with Portland cement.*

For the foregoing, it should come as no surprise that neither existing Spanish Code RC-08 for the Acceptance of Cements, in Tables A2.1.1 and A2.2.1 (32) nor European standard PrEN 197-1:2007 (53) consider them to be "sulfate-resistant" or even "seawater-resistant".

Fortunately, no other type of aggressive chemical attack decays concrete as rapidly as sulfates. This has made it possible to confide sufficiently in both siliceous and limestone aggregate in concrete manufacture, with no need to disregard the role of each in the various types of aggressive chemical attack (54).

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Sata, V.; Juturapitakkul, C.; Kiattikomol, K.: "Influence of puzzolan from various by-product materials on mechanical properties of high-strength concrete". *Construcción and Building Materials*, 24 (2007), pp. 1589-1598.
- (2) Malholtra, V. M.; Mehta, P. K.: "Puzzolanic and Cementitious Materiales". *Gordon & Breach Publishers*, Amsterdam, 1996.
- (3) Schieltz, N. C.: "The interpretación of X-Ray patterns of puzzolans". *Symp. Use Pozz. Mater. Mort. Concr. ASTM Special Tec. Publ.* 99 (1950), pp.127-130.
- (4) Diamond, S.: "On the glasses present in low-calcium and high-calcium fly ashes". *Cem. Concr. Res.*, vol. 13, nº 4 (1983), pp. 459-464.
- (5) Mehta, P. K.: "Mineral Admixtures". *Concrete Admixtures Handbook*. Notes Publication, Park Ridge, N. J. 303, 1984.
- (6) Talero, R.: "Qualitative Analysis of Natural Pozzolans, Fly Ashes and Blast Furnace Slags". *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 2, (1990), pp. 106-115.
- (7) Moya, J. S.; Aza, S.; Sanz, J.; Madani, A.; Serratos, J. M.: "Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation". *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, nº 10, (1998), pp. C-418-C-421.
- (8) Taylor, H. F. W.: "La química de los cementos", vol. II., cap. 14. Ediciones Urmo, C/ Espartero, 10, Bilbao, España, 1971.
- (9) ASTM C 618-94a Standard: "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete". *Annual of Book of ASTM Standards*, Section 4 Construction, vol. 04.02, Concrete and Aggregates, pp. 304-309, 1995.
- (10) Talero, R.: "Contribution to the Analytical and Physical-Chemistry Study of the System: Pozzolanic Cements-Gypsum-Water (at 20 ± 2 °C)". Ph. D. Thesis, Complutense University of Madrid, Ftad. CC. Químicas, 20th nov. 1986.
- (11) Talero, R.; Bollati, M-R.; Hernández-O. F.: "Manufacturing non-traditional mortars and concretes by OPC, metakaolin and gypsum (15.05%)". *Mater. Construcc.*, vol. 49, nº 256 (1999), pp. 29-41.
- (12) Talero, R.: "Kinetochemical and morphological differentiation of ettringites by metakaolin, Portland cements and the *Le Chatelier-Ansttet* test. Parameter: Vicat Needle Penetration". *Silicates Industriels*, vol. 68, nº 11-12 (nov./dec. 2003), pp.137-146.
- (13) Talero, R.: "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: Kinetic and morphological differences". *Cem. Concr. Res.*, 35 (7) (2005), pp. 1269-1284.
- (14) Talero, R.: "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by the *Le Chatelier-Ansttet* test: Kinetic and morphological differences and new specification". *Silicates Industriels*, vol. 72, nº 11-12 (2007), pp.191-204.
- (15) Talero, R.: "Kinetic and morphological differentiation of ettringites by metakaolin, Portland cements and ASTM C 452-68 test. Part I: Kinetic differentiation". *Mater. Construcc.*, nº 292, vol. 58 (2008), pp. 45-68.

- (16) Talero, R.: "Kinetic and morphological differentiation of ettringites by metakaolin, Portland cements and ASTM C 452-68 test. Part II: Morphological differentiation by SEM and XRD analysis". *Mater. Construcc.*, nº 293, vol. 59 (2009), pp. 17-34.
- (17) Talero, R.: "Comportamento de cimentos con microsilica contra ataque do yeso". Congreso Nacional do Química do Cimento, ACTAS, Rio de Janeiro, Brasil, 1993.
- (18) Chindaprasirt, P.; Kanchanda, P.; Sathonsaowaphak, A.; Cao, H. T.: "Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash". *Construccion and Buildings Materials*, vol. 21 (2007), pp. 1356-1361.
- (19) Mejía, R.: "Contribución al Estudio Analítico y Físico-Químico del Sistema: Cemento-Puzolanas y Escorias Siderúrgicas-Cloruros-Agua". Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, Ftad. de CC. QQ., 29 mayo 1997.
- (20) Mejía, R.; Delvasto, S.; Talero, R.: "Chloride diffusion measured by a modified permeability test in normal and blended cements". *Advances in Cement Research* 15 (3) (July 2003) 13-118.
- (21) Mejía, R.; Delvasto, S.; Talero, R.: "A new pozzolan for high performance cementitious materials". *Mater. Construcc.*, vol. 50, nº 260 (2000), pp. 5-13.
- (22) Fair, D.; Fraaij, A.; Klaassen, A.; Kentgens, A.: "A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes". *Cem. Concr. Res.*, vol. 38 (2008), pp. 861-869.
- (23) James, J.; Subba Rao, M.: "Reactivity of rice husk ash". *Cem. Concr. Res.*, vol. 16 (1986), pp. 296-302.
- (24) Zhang, M. H.; Lastra, R.; Malhotra, V. M.: "Rice-Husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste". *Cem. Concr. Res.*, vol. 26 (1996), pp. 963-977.
- (25) Rahhal, V.: "Characterization of Pozzolanic Additions by Conduction Calorimetry". Ph. D. Thesis, Politechnic University of Madrid, ETS Ings. Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 12 dic. 2002.
- (26) Rahhal, V.; Cabrera, O.; Talero, R.; Delgado A.: "Calorimetry of Portland cement with silica fume and gypsum additions". *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 87, nº 2 (2007), pp. 331-336.
- (27) Talero, R.; Rahhal, V.: "Calorimetric comparison of Portland cement containing silica fume and metakaolin: Is silica fume, like metakaolin, characterized by pozzolanic activity that is more specific than generic?" *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 96, nº 2 (2009), pp. 383-393.
- (28) Talero, R.: "Sulphatic characterization of pozzolanic additions: accelerated methods of the test to determine it (*Le Chatelier-Anstett* and *ASTM C 452-68* tests)". 10th Intern. Coal Ash Symposium, Proceedings, vol. 2, section 8: Concrete III, Orlando-Florida-USA, January 1993.
- (29) Norma UNE EN 13263-1:2006: Adiciones al Hormigón. Humo de Sílice. Parte 1: Definiciones, requisitos y criterios de conformidad. AENOR, calle Génova nº 5; 28004 Madrid.
- (30) Norma UNE 80225:1993 EX: "Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes". AENOR.
- (31) Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos en España, RC-75 (Decreto de PG 1964/1975 de 23 de mayo; BOE nº 206 de 28 de agosto de 1975).
- (32) Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08 (R. D. 956/2008 de 6 de junio (BOE nº 148 del 19 de junio de 2008)).
- (33) ASTM C 311-07 Standard: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. Annual Book of ASTM Standard, vol. 04.02.
- (34) ASTM C 114-07 Standard: Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. Annual Book of ASTM Standard, Vol 04.01. Cement; Lime; Gypsum.
- (35) Norma UNE 80112: 1986: "Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la densidad real mediante el volumómetro de Le Chatelier". AENOR.
- (36) NORMA UNE EN 196-6: 2005: "Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la finura". AENOR
- (37) Bollati, M.: "Properties of Soller Compacted and Vibrated Concrete at Early ages, Evaluation through Ultrasonic Energy Measurements". 6th. Int. Symp. on Concrete Roads, Madrid, 8-10 oct. (1990), pp. 83-92.
- (38) ASTM Bulletin 212: "A Performance test for the Potential Sulfate Resistance of Portland Cement". Reported by the Working Committee on Sulfate Resistance of ASTM Committee C-1 on Cement, February 1956, pp. 37-44.
- (39) Norma ASTM C 452-68: Standard test Method for Potencial Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate. Annual Book of ASTM Standard, vol. 04.01. Cement; Lime; Gypsum.
- (40) Blondiau, L.: "Considerations diverses relatives a lessai de resistencia chimique au sulphate de calcium suivant le proceus Le Chatelier-Anstett". *Rev. Mat. Constr. Trav. Pub.*, nº 524, nº 546 (1961).
- (41) Rahhal, V.; Bonavetti, V.; Delgado, A.; Pedrajas, C.; Talero, R.: "Scheme of the portland cement hydration with crystalline mineral admixtures and other aspects". *Silicates Industriels*, vol. 74, nºs 11-12 (2009), pp. 347-352.
- (42) Talero, R.: "Los Cementos Portland de Moderada Resistencia Sulfática. Métodos acelerados de ensayo para determinarla. Bases para su caracterización y control". Monografía nº 399 del IETcc-CSIC, 1999.
- (43) ASTM C 150-07 Standard: Standard Specification of Portland Cement. Annual Book of ASTM Standard, Vol 04.01. Cement; Lime; Gypsum.
- (44) Norma UNE 80216: 1991 EX: "Métodos de ensayos de cementos. Determinación cuantitativa de los componentes". AENOR.

- (45) Instrucción de Hormigón Estructural EHE (R.D. 2661/1998 de 11 de diciembre).
- (46) Farmer, V. C.: "Infrared spectroscopy in clay mineral studies". *Clay Materials*, vol. 7 (1965), pp. 373-378.
- (47) Rahhal, V.; Cabrera, O.; Talero, R.: "C₄AF ettringite and calorific synergic effect contribution". *J. Therm. Anal. Cal.* Online first, 13-07-2009; <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=doi:10.1007/s10973-009-0204-3> (en prensa / in press).
- (48) Spanish Standard for Roads PG3. Ministerio de Obras Públicas, Transportes, Comunicaciones y Medio Ambiente, Pº de la Castellana, Madrid, Spain, 1994.
- (49) Talero, R.: "El ahorro de energía en la fabricación de cemento: Últimos avances sobre las adiciones puzolánicas" (Saving energy manufacturing cement: latest advances about pozzolanic additions). *Informes de la Construcción*, vol. 38, nº 385 (1988), pp. 71-74.
- (50) Jaspers, M. J. M.: "Contribution à l'étude expérimentale de la mesure par l'essai Le Chatelier-Anstett (L-A) de la résistance des ciments aux sulfates et chlorures". *Rev. Mater. Constr. Trav. Publics*, nº 633-634 (1968), pp. 244-256.
- (51) Jaspers, M. J. M.: "Contribution à l'étude expérimentale de la mesure de la résistance aux sulfates des ciments selon la méthode ASTM C 452-68". *Rev. Mater. Constr. Trav. Publics*, nº 656 (1970), pp. 135-143.
- (52) Calleja, J.; Aguanell, M.: "Consideraciones sobre el ensayo de ANSTTET y el comportamiento de los cementos frente a los sulfatos". *Mater. Construcc.*, nº 179 (1980), pp. 39-48.
- (53) PrEN 197-1:2007 Standard: "Cement - Part I: Composition, specifications and conformity criteria for common cements". CEN/TC 51, Date 20007-08; Secretariat NBN, CRIC, Rue Volta 10 - B 1050 BRUXELLES.
- (54) Delgado, A.: "A contribution to the analysis and study of the aggregate-portland cement paste interface". PhD Thesis, next upcoming defence at the Chemical Engineering Department of the University of Castilla-La Mancha, Spain ('in Spanish').
- (55) Tosum, K.; Felekoglu, B.; Baradan, B.; Akin Altun, I.: "Effects of limestone replacement ratio on the sulfate resistance of portland cement limestone cements mortars exposed to extraordinary high sulphate concentration". *Construction & Building Materials*, vol. 23 (2009), pp. 2534-2544.
- (56) ASTM C 230 Standard: Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, Section 4 Construction, vol. 04.01 Cement; Lime; Gypsum, pp. 178-182.
- (57) Cohen, D.; Mather, B.: "Sulfate attack on concrete-research needs". *ACI Mater. J.*, vol. 1, (1991), pp. 62-69.
- (58) ASTM C 1012 Standard: Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. Annual Book of Astm Standards, Section 4 Construction, vol. 04.01 Cement; Lime; Gypsum, pp. 450-454, 1995.

* * *